

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 24 MARS 1958.

PRÉSIDENCE DE M. PAUL MONTEL.

---

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. HENRI HUMBERT signale à l'Académie la présence de M. PIERRE DANSEREAU, Directeur de l'Institut Botanique et Doyen de la Faculté des sciences de l'Université de Montréal (Canada). M. le Président lui souhaite la bienvenue et l'invite à prendre part à la séance.

BIOLOGIE. — *La société de Calotermes flavicollis (Insecte Isoptère), de sa fondation au premier essaimage.* Note (\*) de MM. PIERRE-P. GRASSÉ et CHARLES NOIROT.

Nous avons procédé à la fondation de 250 sociétés de *Calotermes flavicollis* à partir de couples ailés prélevés directement dans la termitière, à Banyuls-sur-Mer (Pyrénées-Orientales). En dépit de la suppression du vol d'essaimage et de la promenade nuptiale, la fondation s'effectue normalement, si les ailés sont sexuellement mûrs. La présente Note concerne l'évolution de la société et non le comportement individuel.

Les élevages ont été effectués en tubes percés, selon la technique que nous utilisons depuis près de 20 ans, à une température constante de  $25^{\circ}\text{C} \pm 1$ .

1. PONTE. — Le laps de temps qui s'écoule entre la mise en tube du couple reproducteur et la ponte du premier œuf varie dans d'assez larges limites; le minimum est de 18 jours, le maximum est d'une appréciation difficile (sexués mangeant leurs premiers œufs; déficience physiologique de la femelle). La durée normale, dans les conditions d'élevage, entre la fondation et l'émission du premier œuf paraît être de 20 à 25 jours.

Le dénombrement des œufs pondus pendant la première période d'activité sexuelle est malaisé à cause de l'oophagie, pratiquée couramment par le couple royal, et la difficulté d'observer tous les œufs. Pour cette raison nous préférons nous référer au nombre d'individus éclos, bien plus

qu'à celui des œufs produits. Le nombre maximum des *Calotermes* appartenant à la première couvée est de douze.

2. DURÉE DU DÉVELOPPEMENT EMBRYONNAIRE. — La durée du développement embryonnaire, évaluée en prenant pour point de départ le premier œuf et pour terme le premier nouveau-né, est de 50 à 60 jours. Cette évaluation est approximative, car il n'est pas possible de marquer le premier œuf et l'on ne peut affirmer que celui-ci n'est point consommé par le couple royal; c'est sans doute à l'oophagie qu'il faut attribuer le long laps de temps (jusqu'à 92 jours) qui sépare quelquefois l'émission du premier œuf de l'éclosion de la première larve.

Les *Calotermes*, et croyons-nous tous les Termites, déplacent très souvent leurs œufs et les lèchent beaucoup (l'augmentation du volume des œufs, au cours de leur développement, tient peut-être à l'absorption de salive par l'œuf, car le gonflement est dû à une accumulation de liquide et non de gaz).

3. DÉVELOPPEMENT DE LA PREMIÈRE COUVÉE. — Les larves appartenant à la première couvée, dans nos élevages, n'ont pas dépassé la douzaine.

Elles sont morphologiquement semblables entre elles aussi longtemps qu'elles ne se transforment pas en soldats. Nous caractérisons les stades successifs par la largeur de la tête. Jusqu'au 5<sup>e</sup>, les stades successifs ne sont pas trop difficiles à reconnaître; au-delà, la distinction devient très malaisée et ne peut se faire sur des sujets vivants. Nous indiquerons ailleurs les causes qui rendent la distinction difficile à établir.

Le tableau indique les dimensions et la durée des divers stades.

	Larve				1 <sup>er</sup> soldat-blanc.	1 <sup>er</sup> soldat.
	I.	II.	III.	IV.		
Durée du stade (jours).....	11-13	13-18	16-32	30-50	14	600
Largeur de la tête (mm)...	0,55-0,61	0,71-0,82	0,89-0,98	1,03-1,10	0,98-1,01 (*)	0,97-1,25

(\*) Mesures portant sur deux individus seulement.

Certains chiffres appellent une explication; si les deux premiers stades paraissent avoir une durée passablement fixe, les stades 3 et 4 manifestent une variabilité beaucoup plus grande. A partir du stade 3, les larves de *Calotermes* (<sup>1</sup>) se nourrissent en grande partie par elles-mêmes étant devenues capables de ronger le bois et ayant acquis une faune symbiotique complète. A des aliments concentrés (salive et aliment procodéal) se substitue partiellement un aliment plutôt pauvre, le bois, et la croissance dépend alors de la quantité de cet aliment ingéré, c'est-



à-dire du comportement même de l'Insecte. Les soins qu'elles donnent au couple royal et le renversement de leur situation « trophique » à l'égard de celui-ci placent les « larves sevrées » dans une situation alimentaire plutôt précaire et variable en fonction des rapports sociaux.

4. APPARITION DU PREMIER SOLDAT. — Dans 65 % de nos élevages, une des larves composant la première couvée mue en soldat-blanc. Suivant les colonies, ce soldat-blanc provient, soit d'une larve du 2<sup>e</sup> stade, soit d'une larve du 3<sup>e</sup>. Pour le 2<sup>e</sup> stade, la filiation a pu, à *plusieurs reprises*, être suivie *de visu* de bout en bout et ne peut être mise en doute : le soldat-blanc se montre au bout de 23-28 jours, après la première éclosion dans la société naissante, laps de temps correspondant *très exactement* à la durée des 1<sup>er</sup> et 2<sup>e</sup> stades larvaires.

Dans d'autres colonies, les soldats-blancs n'apparaissent qu'au bout de 40 à 50 jours. Nous ne savons pas alors, en toute certitude, s'ils proviennent de larves du 2<sup>e</sup> ou du 3<sup>e</sup> stade. En effet, si en général, le premier soldat semble issu d'une des larves les *plus âgées* de la colonie, il est des cas où il provient de la transformation d'une des *jeunes larves* de la colonie. Voici un exemple précis de cette deuxième éventualité :

Dans une société comprenant, le 2 février, le couple royal, deux larves du 2<sup>e</sup> stade, une larve du 3<sup>e</sup> et deux larves du 4<sup>e</sup>, un soldat-blanc apparaît le 10 du même mois. La société se compose alors de : une larve du 3<sup>e</sup> stade, trois du 4<sup>e</sup>, ce qui implique la transformation d'une larve du 2<sup>e</sup> stade en soldat-blanc.

Le stade soldat-blanc, sous l'entière dépendance trophique de la société, dure 14 jours ; la constance de ce temps s'explique par le fait que le soldat-blanc, objet des soins de ses congénères, reçoit toujours en abondance des aliments élaborés.

5. LA PONTE AU COURS DE LA PREMIÈRE COUVÉE ET SA REPRISE. — Le rythme de la ponte nous est donné par celui des éclosions. D'abord, rapide (on trouve, à la fois, jusqu'à neuf larves du stade I), il se ralentit. La ponte, selon les sociétés, s'échelonne sur 20 à 50 jours. Sa durée moyenne est de 30-35 jours.

La reine, après une période de repos ovarien, se remet à pondre. La pause varie de 10 à 40 jours, pour des raisons inconnues de nous. Elle cesse *souvent* quand apparaît le premier soldat, mais nous avons observé plusieurs colonies où la ponte avait recommencé avant même que n'eût apparu le premier soldat-blanc. Nous avons montré dans les lignes qui précèdent qu'aucune corrélation n'existe entre la nouvelle ponte et la différenciation du soldat (soldat-blanc ou soldat parfait), puisqu'une première couvée peut être dépourvue de soldat.

L'état de la société ne conditionne pas étroitement l'activité ovarienne de la reine. En effet, la nouvelle ponte se produit dans des sociétés de



composition différente, où toutefois les larves ne dépassent pas le stade IV; dans certains élevages, les quatre premiers stades sont présents, dans d'autres seulement les trois premiers. Enfin, la ponte peut reprendre en l'absence de larves, en voici un exemple : une colonie (n° 35) a fourni une seule larve viable qui s'est transformée en soldat; 15 jours après la mue ayant donné celui-ci, on dénombrait neuf œufs dans le tube d'élevage. Par la suite, la société s'est normalement développée; elle est encore prospère et âgée de trois ans et demi. Dans le cas de la colonie n° 35, le couple royal bien qu'ayant à sa charge la nourriture du soldat (qui ne peut s'alimenter par lui-même) a cependant pu exercer normalement ses fonctions reproductrices.

D'autre part, le couple royal n'est pas sous la dépendance alimentaire absolue de sa progéniture; les sexués conservent leurs Flagellés symbiotiques pendant des années (jusqu'à trois ans et demi) et sont ainsi capables de digérer le bois qu'ils consomment. Ajoutons que le roi et la reine des *Calotermes*, pendant très longtemps, se nourrissent par eux-mêmes, rongent et mangent le bois à la manière des larves âgées.

6. ÉVOLUTION ULTÉRIEURE DE LA COLONIE. — La reprise de la ponte se situe, suivant les colonies, entre trois et cinq mois à compter du début de la fondation. La jeune société se compose alors d'une douzaine d'insectes au maximum, et son développement ultérieur est lent. Au bout d'un an, nous avons dénombré 55 individus dans l'élevage le plus peuplé, mais des chiffres bien inférieurs ont été relevés dans d'autres colonies paraissant être, pourtant, en bonne santé (assez souvent, entre 20 et 30 animaux). De nombreux facteurs peuvent limiter la croissance de la population : altération du bois alimentaire, quantité insuffisante de celui-ci, accumulation des excréments. Il est difficile de maintenir longtemps les conditions optima d'élevage, car pour remédier aux facteurs défavorables, il faut transférer la jeune colonie dans un nouveau tube d'élevage, avec du sable propre et du bois sain; le changement de milieu *retentit certainement sur les insectes*.

Ultérieurement, un autre facteur limitant semble intervenir, c'est l'espace dont disposent les Termites; au-delà d'une centaine d'individus, les tubes que nous utilisons ( $22 \times 220$  mm) offrent à la société un espace réduit qui freine son expansion.

Bien que l'accroissement numérique normal de la termitière soit, pour ces causes, difficile à préciser, les principaux aspects de la différenciation des castes ont pu être observés.

a. *Différenciation des nymphes* <sup>(2)</sup> *et des imagos*. — Pendant longtemps, les Termites qui composent la jeune société ne montrent *aucune trace d'ébauches alaires*. Dans nos élevages, cet état persiste le plus souvent pendant deux ans au moins. La plupart des colonies, examinées 22



à 24 mois après la fondation, ne contenaient aucune nymphe, pour une population totale dépassant souvent la centaine. Les premières nymphes apparaissent peu après, et la mue imaginale a lieu 3 à 5 mois plus tard. Mais d'une société à une autre, le délai d'apparition des nymphes et des imagos varie beaucoup. Ainsi, nous avons observé des nymphes dans une colonie âgée de 18 mois; dans une autre, la mue imaginale était en cours à 23 mois, et plusieurs colonies n'ont produit des ailés qu'au bout de 36 à 37 mois.

Ces variations ne sont pas en rapport direct avec la croissance numérique de la population, puisque les nymphes peuvent se différencier *de bonne heure* dans une société peu nombreuse, ou apparaître *tardivement* dans une colonie très populeuse. S'il existe un nombre limite au-dessous duquel la différenciation n'a pas lieu, il doit être très faible car nous avons observé la mue imaginale dans un élevage ne comptant que 25 individus au total. En revanche, des sociétés du même âge, composées de plus de 100 Termites ne possédaient encore *aucune nymphe*.

À la faveur d'observations, peu nombreuses il est vrai, nous nous demandons si la présence des reproducteurs imaginaires fonctionnels n'exerce pas un certain effet inhibiteur sur la formation des nymphes et des imagos; en effet, les deux colonies très précoces citées plus haut avaient été rendues orphelines, l'une avait perdu son couple imaginal, l'autre seulement sa femelle à une date indéterminée. La nette avance prise par ces deux sociétés dans la différenciation nymphale a-t-elle quelque rapport avec l'orphelinage? Nous ne pouvons actuellement que poser la question. En vérité, nous connaissons mal les facteurs qui contrôlent le polymorphisme du *Calotermes*, tant dans la formation des ailés parfaits que dans celle des soldats.

*b. Différenciation des soldats.* — Un soldat, avons-nous dit, apparaît au sein de la première couvée dans 65 % des colonies; dans les autres, il se montre le plus souvent dans les mois qui suivent. La société reste longtemps avec son unique soldat (qu'il provienne ou non de la première couvée) : sur 53 élevages examinés 12 à 15 mois après la fondation, nous avons relevé : 7 élevages sans soldat, 5 avec 2 soldats, 41 avec un seul. La population, lors de l'apparition du deuxième soldat, paraît être de composition très variable; ainsi, les cinq colonies à deux soldats comptaient une population totale de 19 à 56 insectes; les termitières de même âge à un seul soldat avaient une population totale atteignant au maximum 51 individus; quant aux colonies sans soldats, elles étaient peu peuplées (10 à 14 individus). La relation entre le nombre total d'insectes et le nombre des soldats est donc très variable. Il en est de même dans la suite du développement. Sur des colonies âgées de 2 à 3 ans, nous obtenons une proportion globale de 5,3 soldats pour 100 individus (moyenne de 41 colo-



nies), mais pour les colonies considérées isolément, la proportion varie entre 8,6 et 1,9 %.

Comme nous l'avons établi plus haut, le soldat de la première couvée est issu d'une larve du 2<sup>e</sup> ou du 3<sup>e</sup> stade. Cette origine semble générale pour le *premier* soldat, même lorsqu'il se montre tardivement. Ce premier soldat, outre ses dimensions réduites, a des caractères particuliers dont les plus constants sont les suivants : 12 articles antennaires, pronotum plus étroit que la tête. La tête est plus courte que celle des soldats normaux, plus ou moins globuleuse, et non rectangulaire, et les mandibules, assez grêles, sont proportionnellement plus longues. Ce soldat nain montre une assez forte variabilité qui ne permet pas de distinguer les individus issus de larves du stade II ou du stade III. D'après nos observations, un seul soldat de ce type est présent dans la société débutante.

Les soldats formés ultérieurement se différencient à partir de larves plus âgées, et se rapprochent du type normal, tant par la taille que par la morphologie. Comme nous l'avons déjà signalé <sup>(3)</sup>, ils dérivent de larves de plus en plus avancées, au fur et à mesure que la colonie se développe; en effet, les premiers soldats, formés après le petit soldat initial, ont 13 articles antennaires, et sont un peu plus petits que les suivants, dont les antennes comptent 14 articles comme la plupart des soldats des colonies adultes. Nous ne pouvons préciser l'origine exacte de ces soldats, mais nous savons qu'ils peuvent provenir de stades larvaires variés <sup>(3)</sup>.

Le petit soldat initial vit longtemps. Dans les sociétés âgées de 2 ans, il est le plus souvent encore présent, mais disparaît peu après; exceptionnellement, nous l'avons vu survivre dans deux colonies âgées de 31 mois. Les colonies de 2 ans contiennent généralement tous les types de soldats, c'est-à-dire pourvus de 12, 13 ou 14 articles antennaires.

Voici quelques observations qui font entrevoir la complexité du déterminisme des castes. Le soldat nain provenant d'une larve très jeune (stade II ou III) apparaît *seulement* dans la jeune société, mais il peut s'y différencier assez tard, alors que des larves âgées sont déjà présentes. Pour quelle raison le premier soldat est-il issu d'une très jeune larve, et pour quelle raison est-il le seul à avoir cette origine ? Il y a plus, lorsque le soldat nain est supprimé expérimentalement peu après son apparition, il est remplacé par un soldat du *même type* (cinq expériences, toutes positives); dans un de nos élevages, nous avons pu obtenir *deux fois de suite* le remplacement du soldat nain initial. Ces expériences, quoique peu nombreuses, indiquent clairement une *régulation sociale* : le soldat nain est un élément caractéristique de la société naissante unique dans les conditions normales. Il tend à être remplacé par un individu du même type s'il vient à disparaître prématurément.

Ce mécanisme régulateur ne joue pas dans les sociétés plus âgées (sans



doute à partir de 20 mois), ou plutôt, il fait place à une régulation différente, assurant la production de soldats de plus grande taille. Nous avons déjà signalé l'absence d'une corrélation étroite entre le nombre total d'individus et la différenciation des castes. Certes, dans la jeune société le nombre des Insectes joue vraisemblablement un rôle, mais il n'est sûrement pas le seul facteur intervenant dans la formation des soldats. On peut seulement affirmer qu'il existe, dans les sociétés naissantes de *Calotermes*, et de bien d'autres espèces de Termites, des conditions particulières déterminant l'apparition d'un soldat nain et inhibant le développement imaginal.

(\*) Séance du 17 mars 1958.

(<sup>1</sup>) P.-P. GRASSÉ et CH. NOIROT, *Bull. Biol. Fr.-Belg.*, 79, 1945, p. 1-20.

(<sup>2</sup>) Rappelons que chez les Termites on appelle « nymphe » un Insecte pourvu de fourreaux alaires, quelle que soit la longueur de ceux-ci.

(<sup>3</sup>) P.-P. GRASSÉ et CH. NOIROT, *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 869.

(Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés,  
105, boulevard Raspail, Paris, 6<sup>e</sup>.)

M. GEORGES DARMOIS fait hommage d'un Ouvrage intitulé : *Traité de statistique théorique et appliquée; Analyse aléatoire, Algèbre aléatoire*, par M. DANIEL DUGUÉ, dont il a écrit la *Préface*. Ce volume fait partie de la collection d'Ouvrages de Mathématiques à l'usage des physiciens, publiée sous sa direction et celle de M. ANDRÉ LICHNEROWICZ.

M. LOUIS LEPRINCE-RINGUET fait hommage à l'Académie de son Ouvrage : *Des Atomes et des Hommes*.

## ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Membre de la Division des Applications de la science à l'industrie, en remplacement de M. Robert Esnault-Pelterie, décédé.

Le nombre de votants étant 70, le scrutin donne les résultats suivants :

M. André Léauté obtient.....	38 suffrages
M. Maurice Ponte — .....	21 —
M. Jacques Pomey — .....	7 —
M. Paul Bastien — .....	4 —

M. ANDRÉ LÉAUTÉ, ayant obtenu la majorité des suffrages, est proclamé élu. Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

## CORRESPONDANCE.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance.

1° Météorologie Générale. Tome II. *Stabilité verticale de l'atmosphère. Vent et turbulence atmosphérique. Nuages et précipitations*, par JEAN ROULLEAU et R. TROCHON;

2° Services Géologiques du Portugal. Mémoire n° 2 (nouvelle série). *Les Dinosauriens du Portugal*, par ALBERT F. DE LAPPARENT et GEORGES ZBYSEWSKI;

3° Acta Chirurgica Scandinavica. Supplementum 230. *Bile peritonitis, An experimental study in rabbits*, par LARS THORÉN (Thèse Uppsala);

4° U. S. Air Force. *Project Rand. Dynamic Programming*, par RICHARD BELLMAN.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur certains problèmes mixtes quasi-linéaires*. Note (\*) de M. **JACQUES-LOUIS LIONS**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Suite d'une Note précédente.

Les notations sont celles de la Note précédente (I).

4. On donne  $a(t; u, v)$  comme au n° 2. On prend  $\lambda$  tel que

$$a(t; v, v) + \lambda |v|^2 \geq \alpha \|v\|^2,$$

avec ici  $\|v\| = \|v\|_m$ . Soit  $t \rightarrow f(t)$  une fonction continue de  $[0, \mu]$  dans  $H$ ; soit  $u(t)$  la solution de

$$a(t; u(t), v) + \lambda(u(t), v) = (f(t), v) \quad \text{pour tout } v \in V.$$

*Hypothèse (IV)* : On suppose que  $u(t) \in H^{2m}(\Omega)$ , la fonction  $t \rightarrow u(t)$  étant continue de  $[0, \mu]$  dans  $H^{2m}(\Omega)$ , et vérifiant

$$\|u(t)\|_{2m} \leq c |f(t)|, \quad t \in [0, \mu], \quad c = \text{Cte.}$$

Cette hypothèse aura lieu en supposant les coefficients de  $a$  et la frontière de  $\Omega$  assez réguliers, et pour des espaces  $V$  définis par des conditions différentielles à coefficients continus, en reprenant les raisonnements de Nirenberg, Browder et Aronszajn-Smith.

Si  $\varpi \in H^{2m-1}(\Omega)$ , on désigne par  $D_x^{2m-1} \varpi(x)$  l'ensemble de toutes les dérivées de  $\varpi$  d'ordre  $\leq 2m-1$ ; soit  $N'$  le nombre de ces dérivées. On donne une famille de fonctions  $b_p(x, t, \lambda)$ ,  $x \in \Omega$ ,  $t \in [0, \mu]$ ,  $\lambda \in C^{N'}$ , continues et bornées dans  $\Omega \times [0, \mu] \times C^{N'}$



Si les hypothèses (I) ... (IV) ont lieu, il existe une fonction  $u$  dans l'espace  $L^2(0, \mu; V \cap H^{2m}(\Omega))$ , avec  $u' \in L^2(0, \mu; H)$ ,  $u(0) = 0$  et vérifiant (1) [Note (I)], où

$$b(t; u, f; w) = \sum_{|p| \leq m} \int_{\Omega} b_p(x, t, D^{2m-1} w(x, t)) D^p u(x) \overline{f(x)} dx;$$

ceci résout des problèmes mixtes faibles pour les opérateurs

$$\sum_{|p|, |q| \leq m} (-1)^{|p|} D^p (a_{pq}(x, t) D^q u) + \sum_{|p| \leq m} b_q(x, t, D_x^{2m-1} u(x, t)) D_x^p u + D_t u,$$

avec des conditions aux limites variées, mais devant vérifier (IV), ce qui exclut les problèmes mêlés <sup>(1)</sup>.

Dans le cas  $m = 1$ , les conditions aux limites étant celles de Dirichlet, le résultat précédent est dû à E. Gagliardo, [*loc. cit.* en <sup>(1)</sup>], (I) <sup>(2)</sup>.

5. *Ouverts non cylindriques, problème de Dirichlet.* — Soit  $\mathcal{O}$  un ouvert non cylindrique borné, contenu dans la bande  $0 < t < \mu$ , la frontière latérale vérifiant des conditions de régularité (R) données dans <sup>(3)</sup>. On désigne par  $H^{m,0}(\mathcal{O})$  l'espace des fonctions  $u \in L^2(\mathcal{O})$  telles que  $D_x^p u \in L^2(\mathcal{O})$ ,  $|p| \leq m$ ;  $\|u\|_{m,0}$  désigne la norme naturelle dans cet espace. On désigne par  $F_m$  l'adhérence dans  $H^{m,0}(\mathcal{O})$  du sous-espace des fonctions à support compact dans  $\mathcal{O}$ ;  $F'_m$  est le dual de  $F_m$ ;  $\mathcal{B}^m$  est l'espace des fonctions  $u \in F_m$  telles que  $D_t u \in F'_m$ . Les espaces de ce type sont étudiés dans <sup>(3)</sup>. L'injection de  $\mathcal{B}^m$  dans  $H^{m-1,0}(\mathcal{O})$  est complètement continue. Par ailleurs, pour  $u \in \mathcal{B}^m$ , on peut définir  $u(x, 0)$  en moyenne.

On donne une famille de fonctions  $a_{pq}(x, t)$  dans  $\mathcal{O}$ , avec la seule hypothèse de régularité

$$a_{pq} \in L^\infty(\mathcal{O}).$$

Pour  $u$  dans  $H^{m,0}(\mathcal{O})$ , on pose

$$\Lambda u = \sum_{|p|, |q| \leq m} (-1)^{|p|} D_x^p (a_{pq}(x, t) D_x^q u); \quad \Lambda u \in F'_m.$$

On fait l'hypothèse d'ellipticité :

1° Il existe  $\lambda$  tel que

$$\operatorname{Re} \langle \Lambda u, \bar{u} \rangle + \lambda \int_{\mathcal{O}} |u(x, t)|^2 dx dt \geq \alpha \|u\|_{m,0}^2 \quad (\alpha > 0)$$

pour tout  $u \in F_m$  <sup>(4)</sup>.

On donne ensuite une famille de fonctions  $b_{pq}(x, t, \lambda)$ ,  $\lambda \in \mathbb{C}^N$  [notations de (I)],  $x, t \in \mathcal{O}$ , avec :

2°  $b_{pq}(x, t, \lambda)$  est continue et bornée dans  $\mathcal{O} \mathbb{C}^N$ ,  $|p| \leq m-1$ ,  $|q| \leq m$ . Pour  $u \in H^{m,0}(\mathcal{O})$ , on pose

$$B u = \sum_{|p| \leq m-1, |q| \leq m} (-1)^{|p|} D_x^p (b_{pq}(x, t, D_x^{m-1} u(x, t)) D_x^q u),$$

opérateur continu de  $H^{m,0}(\mathcal{O})$  dans le dual de  $F_{m-1}$ .

THÉORÈME. — *Sous les hypothèses (1°) et (2°), il existe  $u$  dans  $\mathcal{F}$  vérifiant  $u(x, 0) = 0$  et  $Au + Bu + D_t u = S$ ,  $S$  donnée dans  $F'_m$ .*

6. Notations du n° 1. On considère une famille de formes  $a(t; u, v; \omega)$  avec :

Hypothèse (V). — Pour tout  $u, v \in V$ ,  $\omega \in L^2(0, \mu; W)$ , la fonction  $a(t; u, v; \omega(t))$  est mesurable, majorée en module par  $M \|u\| \|v\|$ ,  $M$  indépendant de  $\omega$ . Il existe  $\lambda$  tel que  $\operatorname{Re} a(t; v, v; \omega(t)) + \lambda |v|^2 \geq \alpha \|v\|^2$ ,  $\alpha > 0$ ,  $v \in V$ ,  $t \in [0, \mu]$ . Enfin, si  $\omega_n \rightarrow \omega$  dans  $L^2(0, \mu; W)$ , on a, pour  $u$  donné dans  $L^2(0, \mu; V)$ ;

$$\int_0^\mu |a(t; u(t), v(t); \omega_n(t)) - a(t; u(t), v(t); \omega(t))| dt \rightarrow 0,$$

uniformément pour  $v$  dans un ensemble borné de  $L^2(0, \mu; V)$ .

On désigne par  $\mathcal{F}$  l'espace des  $u \in L^2(0, \mu; V)$  pour lesquels existe  $U$  dans  $L^2(-\infty, +\infty; V)$ ,  $U = u$  p. p. sur  $[0, \mu]$ , et  $\omega(\tau)$  désignant la transformée de Fourier de  $U$ ,  $\int_{-\infty}^{+\infty} |\tau| |\omega(\tau)|^2 d\tau < \infty$ .

Hypothèse (VI) : l'injection de  $\mathcal{F}$  dans  $L^2(0, \mu; W)$  est complètement continue.

THÉORÈME. — *Si les hypothèses (V) et (VI) ont lieu, il existe  $u$  dans  $\mathcal{F}$  vérifiant, pour  $f$  donné dans  $L^2(0, \mu; H)$ ,*

$$\int_0^\mu [a(t; u(t), h(t); u(t)) - (u(t), h'(t))] dt = \int_0^\mu (f(t), h(t)) dt$$

pour tout  $h'$  dans  $L^2(0, \mu; V)$ , avec  $h \in L^2(0, \mu; H)$ ,  $h(\mu) = 0$ .

Il s'agit ici de solutions plus « faibles » qu'au n° 1 ; mais, avec des notations analogues à celles du n° 2, le théorème s'applique aux opérateurs

$$\sum_{|p|, |q| \leq m} (-1)^{|p|} D_x^p (a_{pq}(x, t, D_x^{m-1} u(x, t)) D_x^q u) + D_t u,$$

de partie principale non symétrique, avec des conditions aux limites très variées pouvant être de dérivées obliques, linéaires ou non.

Faute d'un résultat du type hypothèse (IV) dans les problèmes elliptiques avec coefficients  $L^\infty$ , il n'y a pas d'application comme au n° 4.

7. Résultats analogues pour les équations de Schrödinger, et pour les systèmes.

(\*) Séance du 10 mars 1958.

(1) On indique cette propriété à la suite de conversations avec MM. E. Magenes et G. Stampacchia.

(2) Les hypothèses de Gagliardo sur les  $a_{pq}(x, t)$ ,  $|p| = |q| = 1$ , sont légèrement moins restrictives que les nôtres, (cela provient de la méthode de démonstration de la régularité



au bord, selon NIRENBERG, *Comm. Pure App. Math.*, 6, 1955, p. 648-674). M. Gagliardo considère des fonctions à valeurs réelles; tous nos résultats valent dans ce cas sans changement, sinon dans les hypothèses, sur les  $b_p(x, t, \lambda)$  par exemple, définis dans ce cas pour  $\lambda \in \mathbb{R}^N$ .

(<sup>3</sup>) J. L. LIONS, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 3028; *Ann. Inst. Fourier*, 1957.

(<sup>4</sup>) Le crochet désigne la dualité entre  $F'_m$  et  $F_m$ .

# CALCUL NUMÉRIQUE. — *Opérations sur les courbes expérimentales.*

Note (\*) de M<sup>me</sup> GENEVIÈVE COULMY, présentée par M. Joseph Pérès.

Inspirées du même principe et se déduisant l'une de l'autre, nous proposons une méthode de lissage des courbes expérimentales et des méthodes de différenciation et d'intégration numériques qui, ne comportant aucun élément arbitraire, permettent d'interpréter les phénomènes sans conférer, à leur représentation, de particularités artificielles.

1. *Méthode de lissage.* — Si, pour des abscisses  $x_1, x_2, \dots, x_N$ , nous avons les valeurs expérimentales  $y_1, y_2, \dots, y_N$  d'une fonction dont les vraies valeurs seraient  $Y_1, Y_2, \dots, Y_N$ , nous définissons le lissage comme l'opération qui consiste à réduire au mieux le système des écarts  $\varepsilon_i$  tels que  $Y_i = y_i + \varepsilon_i$ . En considérant les différences successives jusqu'à l'ordre  $n$ , de la fonction,  $n$  étant choisi suivant un critère bien défini (<sup>4</sup>), nous sommes amenée, pour des abscisses équidistantes, à résoudre le système fondamental

$$\Delta^n y_i \neq \sum_{p=0}^n (-1)^{p+n+1} C_p^n \varepsilon_{i+p} \quad (i = 1, 2, \dots, N - n)$$

surabondant en  $\varepsilon_i$ .

Pour résoudre ce système, dans lequel les  $\varepsilon_i$  sont des retouches à apporter aux valeurs expérimentales, nous avons montré (<sup>3</sup>) l'avantage de la méthode de relaxation, laquelle, permettant d'augmenter progressivement la précision des résultats tout en contrôlant de façon permanente l'inégalité  $\varepsilon_i \leq \lambda$  où  $\lambda$  est la limite de l'erreur en chaque point expérimental, nous a permis de traiter avec succès de nombreux exemples (<sup>3</sup>). Nous avons là une méthode très simple, extrêmement rapide et facilement mécanisable qui permet d'obtenir la précision maximum pour l'ensemble des données, et d'introduire aussi bien le lissage à la main que de fournir l'équation de la courbe la plus probable représentant le phénomène. Se généralisant facilement au cas d'abscisses non équidistantes, elle se prête aisément à l'interpolation et, dans une certaine mesure, à l'extrapolation. Elle peut aussi s'étendre au lissage à plusieurs dimensions.

2. *Méthode de différenciation.* — La considération des différences successives nous a également permis d'établir diverses formules donnant les dérivées première et seconde en chaque point d'une courbe expérimentale. Nous avons

montré, qu'en général, il y a intérêt à employer la formule la plus réduite :

$$y'_0 = \frac{8(y_1 - y_{-1}) - (y_2 - y_{-2})}{12h},$$

où  $h$  est l'intervalle des abscisses équidistances, si un lissage préalable a été effectué sur l'ensemble des données. De même, deux dérivations successives seront en général préférables, si un lissage intermédiaire peut être effectué, à l'emploi d'une formule de dérivée seconde

$$y''_0 = \frac{16(y_1 + y_{-1}) - (y_2 + y_{-2}) - 30y_0}{12h^2},$$

bien que celle-ci, utilisée sur de nombreux exemples, donne déjà de très bons résultats.

3. *Méthode d'intégration.* — Nous avons établi diverses formules de quadratures suivant l'intervalle d'intégration. Nous avons en particulier la formule

$$Y_{0,n} = h \left[ \frac{13}{36}(y_0 + y_n) + \frac{7}{6}(y_1 + y_{n-1}) + y_2 + y_{n-2} + \frac{35}{36}(y_3 + y_{n-3}) + \sum_{q=4}^{n-4} y_q \right]$$

si l'on ne connaît pas de valeurs expérimentales adjacentes à l'intervalle d'intégration.

Par la simplicité de ses coefficients, cette formule est très maniable et se prête à un calcul rapide. Nous nous sommes proposé, en particulier, de l'appliquer au problème des marées.

(\*) Séance du 10 mars 1958.

(1) L'exposé complet de la méthode paraîtra ultérieurement dans les publications de l'Institut Blaise Pascal.

(2) Texte établi en 1953 pour l'usage du Laboratoire de Calcul mécanique de l'Institut Blaise Pascal, Paris, et qui, après l'épreuve de vérifications expérimentales, est résumé dans la présente Note.

(3) Nous avons, en particulier, traité de façon très satisfaisante les exemples numériques présentés dans la conférence faite au VIII<sup>e</sup> Congrès International de Mécanique théorique et appliquée (Istamboul, août 1952) par L. COUFFIGNAL, *Sur le lissage des suites de points* (*Mesures*, octobre 1952).

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *L'écoulement de l'air à grande vitesse dans un tuyau de section circulaire.* Note (\*) de M. **ROGER DEPASSEL**, transmise par M. Henri Villat.

Pour aborder une étude théorique aussi complète que possible de cet écoulement, il convient de distinguer au moins cinq régimes successifs, dans le sens de l'écoulement; d'abord, la couche limite laminaire, la transition laminaire-turbulent, la couche limite turbulente, selon le schéma classique, puis un



régime de transition qui paraît essentiellement constitué par une réorganisation de la turbulence conduisant progressivement à un régime de pleine turbulence. La présente Note est relative au premier régime d'écoulement : la couche limite laminaire.

Le calcul peut être conduit, en utilisant comme principe de base la méthode de Gruschwitz établie en écoulement plan <sup>(1)</sup>. On rappelle que cette méthode, valable dans le cas du non-transfert de chaleur, prend sa forme la plus simple lorsque le nombre de Prandtl  $\mathcal{P}$  est égal à 1, et ramène le problème à la résolution du système suivant :

$$(1) \quad \begin{cases} \frac{\rho u \theta}{\mu} \frac{d\theta}{d\tilde{z}} = F_1(\lambda) - \frac{\lambda}{b_0} \left( \frac{\theta}{\tilde{\partial}_1^*} \right)^2 [2 - M^2 F_2(\lambda)], \\ \lambda \left( \frac{\theta}{\tilde{\partial}_1^*} \right)^2 = \frac{\rho \theta^2 b_0}{\mu} \frac{du}{d\tilde{z}}, \end{cases}$$

dans lequel

$$b_0 = \left( 1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2 \right),$$

$F_1$  et  $F_2$  étant des fonctions connues du paramètre de forme  $\lambda$ .

Le problème que nous abordons ici, diffère du problème plan par les points suivants : d'abord, cette méthode ne doit pas être appliquée sans précaution spéciale, à l'écoulement en tuyau, car il faut tenir compte de la courbure transversale, ensuite, elle s'applique directement si  $u(\tilde{\zeta})$  est une donnée, alors que présentement c'est l'inconnue principale ; par contre nous disposons d'une relation supplémentaire fournie par l'équation de continuité. Le système (1) prend alors la forme suivante dans laquelle apparaissent nettement les termes correctifs dus à la courbure transversale.

$$(2) \quad \begin{cases} \frac{\rho u \theta}{\mu} \frac{d\theta}{d\tilde{z}} = F_1(\lambda) \left[ 1 - 2 \frac{\theta}{\sqrt{R_c}} b_0 \varphi_1(\lambda) \right] - \frac{\lambda}{b_0} \left( \frac{\theta}{\tilde{\partial}_1^*} \right)^2 \left[ 1 + 2 \frac{\theta}{\sqrt{R_c}} b_0 \varphi_2(\lambda) \right] [2 - M^2 F_2(\lambda)], \\ \lambda \left( \frac{\theta}{\tilde{\partial}_1^*} \right)^2 + 2 \frac{\theta}{\sqrt{R_c}} \left( \frac{\theta}{\tilde{\partial}_1^*} \right) b_0 \left( 2 + \frac{\lambda}{6} \right) = \frac{\rho \theta^2 b_0}{\mu} \frac{du}{d\tilde{z}}, \\ 2 \frac{\theta}{\sqrt{R_c}} [b_0 f_1(\lambda) + M^2 f_2(\lambda)] = 1 - \frac{1}{\varphi u} \quad (\text{continuité}), \end{cases}$$

avec

$$\rho = \frac{\rho_0}{\rho_0}, \quad u = \frac{u_0}{u_0}, \quad \mu = \frac{\mu_0}{\mu_0}, \quad \theta = \frac{d_2 \sqrt{R_c}}{R}, \quad \tilde{\zeta} = \frac{x}{R}, \quad R_c = \frac{\rho_0 V_0 R}{\mu_0}$$

$b_0, F_1, F_2, f_1, f_2$  ayant la même expression en fonction de  $\lambda$  que dans le problème plan. De plus :

$$\varphi_1(\lambda) = \frac{1}{F_1} \left( \frac{3}{10} - \frac{\lambda}{120} \right) \left( 2 + \frac{\lambda}{6} \right),$$

$$\varphi_2(\lambda) = \frac{\frac{\lambda}{2} + \frac{\lambda^2}{6}}{\frac{\lambda}{63} \left( \frac{37}{5} - \frac{\lambda}{15} - \frac{\lambda^2}{144} \right)}.$$

En éliminant  $\theta$ ,  $b_0$  et  $d\theta/d\xi$  le système (2) se réduit au système suivant

$$(3) \quad \begin{cases} \frac{dM}{d\xi} = \varphi(M, \lambda), \\ \frac{d\lambda}{d\xi} = \psi(M, \lambda), \end{cases}$$

dans lequel :

$$\begin{aligned} \varphi(M, \lambda) &= \frac{4}{Re} \left( \frac{H}{\rho u - 1} \frac{\theta}{\delta_1^*} \right)^2 u M \lambda \left( 1 + \frac{\rho u - 1}{\rho u H} b_0 \varphi_2 \right), \\ \psi(M, \lambda) &= \frac{4}{Re} \left( \frac{H}{\rho u - 1} \right)^2 u \frac{H}{b_0 g_1 + M^2 g_2} \\ &\quad \times \left[ F_1 \left( 1 - \frac{\rho u - 1}{\rho u H} b_0 \varphi_1 \right) - \frac{\lambda}{b_0} \left( \frac{\theta}{\delta_1^*} \right)^2 \left( 1 + \frac{\rho u - 1}{\rho u H} b_0 \varphi_2 \right) \right. \\ &\quad \left. \times \left( 2 - M^2 F_2 + \frac{1 - M^2}{\rho u - 1} - 2 b_0 \frac{H - f_1}{H} \right) \right], \end{aligned}$$

avec

$$\begin{aligned} H &= f_1 + (0,2 f_1 + f_2) M^2 \\ u &= \left( \frac{1 + 0,2 M_0^2}{1 + 0,2 M^2} \right)^2 \frac{M}{M_0}, \quad \rho u = \left( \frac{1 + 0,2 M_0^2}{1 + 0,2 M^2} \right)^3 \frac{M}{M_0}, \\ g_1 &= -\frac{378 - f_1(48 + 10\lambda)}{5328 - 48\lambda - 5\lambda^2}, \\ g_2 &= \frac{3}{1430} \frac{(52704 + 5520\lambda + 21\lambda^2) - f_2(48 + 10\lambda)}{5328 - 48\lambda - 5\lambda^2}, \\ \frac{\theta}{\delta_1^*} &= \frac{5328 - 48\lambda - 5\lambda^2}{45360}. \end{aligned}$$

Le système (3) s'intègre soit numériquement par la méthode de Runge-Kutta, soit graphiquement en calculant  $dM/d\lambda$  en fonction de  $M$  et  $\lambda$ .

$M(\xi)$  et  $\lambda(\xi)$  étant obtenus par cette méthode, les autres grandeurs intéressantes se déduisent facilement, en particulier, le coefficient de frottement est donné par

$$C_f = \frac{2}{\sqrt{Re}} \frac{u}{(\rho u)^2} \left( \frac{\theta}{\delta_1^*} \right)^2 \frac{1}{\theta} \left( 2 + \frac{\lambda}{\theta} \right)$$

et l'épaisseur de la couche limite par

$$\frac{\partial}{R} \left( 1 - \frac{1}{2} \frac{\partial}{R} \right) = \frac{\partial_1^*}{\theta} \frac{0}{\sqrt{Re}} \int_0^1 \frac{g(\tau_1)}{1 - f(\tau_1)} d\tau_1,$$

$f(\tau_1)$ ,  $g(\tau_1)$  étant respectivement les polynômes du quatrième et sixième degré représentant  $u/u_0$  et  $[1 - (u/u_0)] \rho_0/\rho$ . L'intégrale est calculée par planimétrie et  $\partial/R$  est obtenu par résolution d'une équation du second degré. (Si la couche limite est mince  $\partial/R$  est d'ailleurs négligeable vis-à-vis de l'unité.)

Il est intéressant de comparer cette méthode de calcul à d'autres méthodes afin de s'assurer de sa validité. Ainsi pour un écoulement extérieur sur un



cylindre placé dans un écoulement uniforme R. F. Probstein <sup>(2)</sup> détermine le rapport des coefficients de frottement du cylindre et de la plaque plane, par une méthode rigoureuse qui, dans le cas du non transfert donne

$$\frac{C_{f\text{cyl.}}}{C_{f\text{pl.}}} = 1 + (2,091 + 0,351 M^2) \left( \frac{\xi}{R_p} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{pour } \mathcal{R} = 1.$$

La présente méthode transposée à ce cas donne, par un calcul très simple

$$\frac{C_{f\text{cyl.}}}{C_{f\text{pl.}}} = 1 + (1,945 + 0,389 M^2) \left( \frac{\xi}{R_p} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

L'accord entre ces deux formules, tant par leur forme que par la valeur des coefficients, est satisfaisant, au moins pour les nombres de Mach modérés.

(\*) Séance du 17 mars 1958.

(<sup>1</sup>) E. GRUSCHWITZ, *Publication O. N. E. R. A.*, n° 47, 1950.

(<sup>2</sup>) R. F. PROBSTEIN et D. ELLIOTT, *J. Aero. Sc.*, mars 1956.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur l'existence d'un potentiel des vitesses pour un clapotis parfait.* Note de M. **GABRIEL CHABERT D'HIERES**, présentée par M. Henri Villat.

Dans trois Notes précédentes (<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>) et (<sup>3</sup>) nous avons donné la définition précise et la solution approchée de ce que nous appelons clapotis parfait monochromatique. Aucune hypothèse ne supposait l'existence d'un potentiel des vitesses et le mouvement était rotationnel *a priori*. En fait, la solution obtenue (<sup>3</sup>) est irrotationnelle; nous allons démontrer ici que cette propriété est générale pour tous les clapotis qui répondent aux conditions que nous nous sommes imposées dans (<sup>1</sup>).

1° Montrons tout d'abord que dans les formules (1) de (<sup>1</sup>), le temps rapporté à une origine convenable n'intervient que par l'intermédiaire des fonctions  $\cos 2k\gamma t$  pour les termes d'ordre pair, et  $\sin(2k+1)\gamma t$  pour les termes d'ordre impair ( $k$  étant entier positif ou nul).

Les équations indéfinies du problème s'écrivent à l'ordre  $i$  d'approximation

$$(1) \quad \frac{\partial^2 Y_i}{\partial x_0 \partial t^2} - \frac{\partial^2 X_i}{\partial y_0 \partial t^2} = - \sum \frac{D\left(\frac{\partial^2 X_r}{\partial t^2}, X_s\right)}{D(x_0, y_0)} - \sum \frac{D\left(\frac{\partial^2 Y_r}{\partial t^2}, Y_s\right)}{D(x_0, y_0)},$$

$$(2) \quad \frac{\partial X_i}{\partial x_0} + \frac{\partial Y_i}{\partial y_0} = - \sum \frac{D(X_r, Y_s)}{D(x_0, y_0)}.$$

Et les conditions aux limites s'écrivent

$$(3) \quad \frac{\partial^2 X_i}{\partial t^2} - g \frac{\partial Y_i}{\partial x_0} \Big|_{y_0=0} = - \sum \frac{\partial^2 X_r}{\partial t^2} \frac{\partial X_s}{\partial x_0} - \sum \frac{\partial^2 Y_r}{\partial t^2} \frac{\partial Y_s}{\partial x_0} \Big|_{y_0=0},$$

$$Y_i|_{y_0=h} = 0.$$

Dans les seconds membres des équations (1), (2) et (3) les sommes  $\Sigma$  s'étendent à tous les termes tels que :

$$r + s = 1.$$

Nous faisons alors un raisonnement par récurrence :

*a.* Supposons que la propriété soit vraie jusqu'à l'ordre  $2m - 1$  et cherchons à déterminer la forme des termes d'ordre  $2m$  connaissant les ordres précédents.

Ici  $i = 2m$ . Dans ce cas,  $r$  et  $s$  sont de la même parité. Si  $r$  et  $s$  sont pairs,  $X_r$  et  $Y_r$ ,  $X_s$  et  $Y_s$  ne contiennent que des  $\cos 2k\nu t$ . Si  $r$  et  $s$  sont impairs,  $X_r$  et  $Y_r$ ,  $X_s$  et  $Y_s$  ne contiennent que des  $\sin(2k + 1)\nu t$  et dans les seconds membres ne figurent que des produits de la forme

$$\sin(2p + 1)\nu t \sin(2q + 1)\nu t$$

ou

$$\cos 2p\nu t \cos 2q\nu t$$

où  $p$  et  $q$  sont des entiers positifs ou nuls.

Ces produits s'écrivent respectivement

$$\frac{1}{2} [\cos 2(p - q)\nu t - \cos 2(p + q + 1)\nu t],$$

$$\frac{1}{2} [\cos 2(p + q)\nu t + \cos 2(p - q)\nu t].$$

Les seconds membres s'écrivent donc avec des fonctions du temps de la forme  $\cos 2k\nu t$  et il est évident que  $X_{2m}$  et  $Y_{2m}$  dépendront du temps par les mêmes fonctions. La propriété reste donc vraie lors du passage d'un ordre impair à un ordre pair.

*b.* Supposons maintenant qu'elle soit vraie à l'ordre  $2m$  et poussons à l'ordre impair suivant, soit  $2m + 1$  :

$$i = 2m + 1$$

$r$  et  $s$  sont alors de parités contraires, et dans les seconds membres des équations (1), (2) et (3) ne figureront que des produits de la forme

$$\cos 2p\nu t \sin(2q + 1)\nu t = \frac{1}{2} \{ \sin[2(p + q) + 1]\nu t - \sin[2(p - q) - 1]\nu t \},$$

où  $p$  et  $q$  sont encore des entiers positifs ou nuls.

Les seconds membres, et donc  $X_{2m+1}$  et  $Y_{2m+1}$  ne dépendront du temps que par les fonctions  $\sin(2k + 1)\nu t$ . Or la propriété est vraie du premier ordre [cf. (3)]. Elle est donc vraie à tous les ordres.

2° Nous pouvons alors généraliser un raisonnement fait par Zekerzh-Zenkovich dans (4) qui permet de montrer que le rotationnel est nul à tous les ordres.



En effet, les déplacements peuvent s'écrire

$$x = x_0 + \sum_0^{\infty} \xi_{2m}(A, x_0, y_0) \cos 2m \nu t + \sum_0^{\infty} \xi_{2m+1}(A, x_0, y_0) \sin (2m+1) \nu t,$$

$$y = y_0 + \sum_0^{\infty} \eta_{2m}(A, x_0, y_0) \cos 2m \nu t + \sum_0^{\infty} \eta_{2m+1}(A, x_0, y_0) \sin (2m+1) \nu t.$$

Dérivons par rapport au temps pour avoir les composantes de la vitesse de la particule

$$\frac{\partial x}{\partial t} = - \sum_0^{\infty} 2m \nu \xi_{2m} \sin 2m \nu t + \sum_0^{\infty} (2m+1) \nu \xi_{2m+1} \cos (2m+1) \nu t,$$

$$\frac{\partial y}{\partial t} = - \sum_0^{\infty} 2m \nu \eta_{2m} \sin 2m \nu t + \sum_0^{\infty} (2m+1) \nu \eta_{2m+1} \cos (2m+1) \nu t.$$

Au temps  $t = (2k+1)\pi/2$  cette vitesse est nulle dans toute la masse du fluide. Il y a donc des instants où toutes les vitesses sont nulles. Il en est de même pour le rotationnel. Il suffit alors d'appliquer le théorème de Lagrange pour voir que le rotationnel est nul à tout instant.

*Remarques.* — Les deux hypothèses adoptées *a priori* [cf. (1)] que nous rappelons : 1° la périodicité du vecteur déplacement en  $t$  et  $x_0$ ; 2° l'existence d'un plan vertical le long duquel les déplacements sont verticaux, semble, à première vue, naturelle pour caractériser un clapotis, et à notre connaissance, aucun théorème d'existence n'a encore été établi pour de tels régimes. En particulier, nous ne pouvons affirmer que le processus d'approximations successives que nous avons amorcé converge, et que les coefficients des séries de Fourier utilisées soient des fonctions analytiques de l'amplitude du fondamental. Sous ces réserves, il paraît surprenant que les définitions adoptées pour l'écoulement entraînent l'existence du potentiel des vitesses, car à toute distribution arbitraire du tourbillon, correspond une houle progressive et l'on pourrait s'attendre à ce que le clapotis possède la même propriété. Toutefois, ce résultat est justifié jusqu'au troisième ordre d'approximation par les calculs de A. Daubert [cf. (5)]. On peut, en effet, résumer ses conclusions sur le clapotis de la façon suivante : deux houles d'égales périodes et amplitudes se propageant en sens inverses, doivent avoir des rotationnels qui s'annulent en tout point pour que leurs longueurs d'onde soient égales.

La propriété démontrée ci-dessus permet donc d'identifier notre clapotis à celui qu'ont étudié MM. Penney et Price dans (6) jusqu'au deuxième ordre d'approximation (en profondeur finie).

La méthode de Zekerzh-Zenkovich repose sur l'emploi, moins commode, des coordonnées de Lagrange. Notons en passant que nous avons rectifié diverses erreurs de calcul dans les deux Mémoires signalés ici.

- (<sup>1</sup>) G. CHABERT D'HIERES, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2474.  
 (<sup>2</sup>) G. CHABERT D'HIERES, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2474.  
 (<sup>3</sup>) G. CHABERT D'HIERES, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1377.  
 (<sup>4</sup>) J. A. I. ZEKERZH-ZENKOVICH, *Izvestia de l'Académie des Sciences de l'U. R. S. S.* Série Géographique, Géophysique, 15, 1951, p. 57-73.  
 (<sup>5</sup>) A. DAUBERT, *Sur la houle complexe au troisième ordre*; à paraître dans la *Houille Blanche*.  
 (<sup>6</sup>) W. G. PENNEY et H. G. PRICE, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, 244, série A, 1951-1952, p. 254-284.

MÉCANIQUE DES SOLS. — *Mouvements des roches en place dans les vides d'exploitation des mines*. Note (\*) de M. **BERTRAND SCHWARTZ**, présentée par M. Georges Darmois.

1. GÉNÉRALITÉS ET DÉFINITION. MÉTHODES DE MESURES. — Une veine est définie par sa pente et son épaisseur (*fig. 1*). Au-dessus de la veine se trouve le toit, au-dessous le mur. On y trouve deux sortes de « vides d'exploitation ».

1° La voie (*fig. 1*,  $V_1$  ou  $V_2$ ) de dimension longitudinale grande, mais transversale faible (5 à 15 m<sup>2</sup>);

2° La taille, véritable chantier d'exploitation, représentée en T (*fig. 1* et 2) qui se déplace chaque jour entre ces deux voies, l'abattage le long de la taille se faisant de plus en plus à l'aide de machines.

Pour mesurer les mouvements du toit et du mur, on y ancre des broches courtes, en correspondance, au toit et au mur (*fig. 1*) sur des normales à la stratification. Une paire de broches constitue, par définition, un doublet; on mesure :

— soit les mouvements des broches par rapport à un point éloigné considéré comme fixe (mouvements absolus);

— soit le rapprochement des broches d'un doublet, appelé convergence, qui n'est donc qu'un mouvement relatif mais qui est très facile à mesurer.

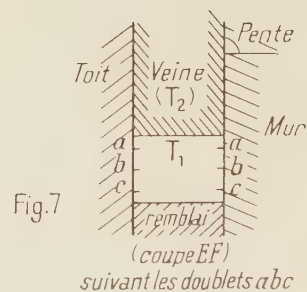
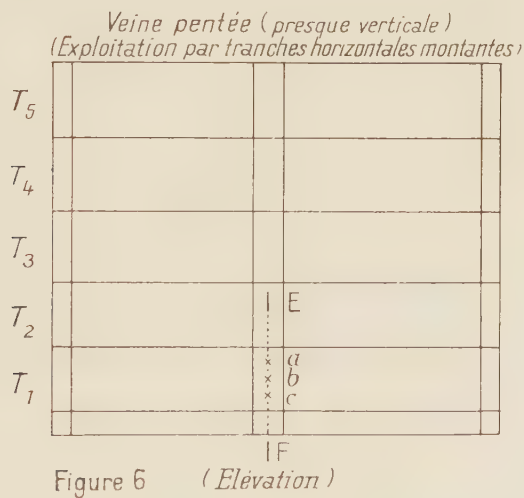
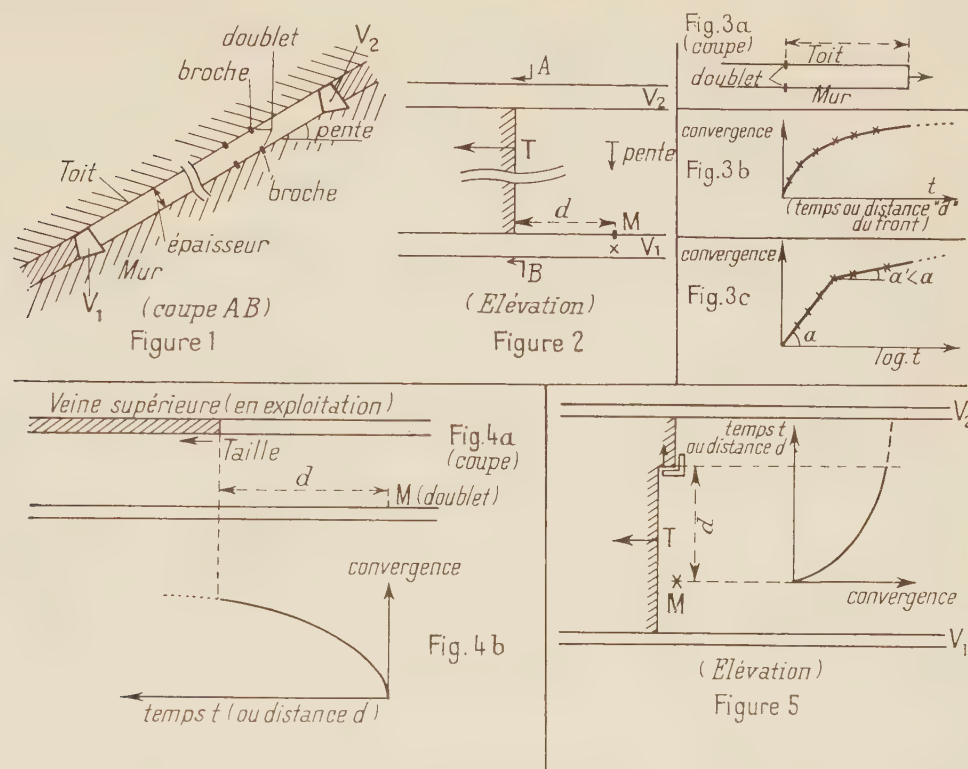
2. LES COURBES LOGARITHMIQUES. — Nous avons étudié d'abord les courbes de mouvement d'un doublet sous l'influence simple d'un chantier en marche et d'abord :

— la courbe de convergence d'un doublet d'une voie, à mesure que le front de la voie s'éloigne du doublet (*fig. 3 a* et *3 b*). Nous avons pu montrer à l'aide de quelques centaines de courbes, tirées d'une dizaine de voies différentes, que la courbe de convergence en fonction du temps était de la forme  $C = a \log t$  (<sup>1</sup>).

Cependant, si le front s'arrête, il se produit un freinage et la représentation sur un graphique semi-logarithmique revêt l'allure suivante (*fig. 3 c*).



Le freinage se produit parfois, même lorsque l'avancement se poursuit, et l'on obtient encore une figure semblable à la figure 3 c.



Nous possédons des courbes allant jusqu'à deux ans, et plus, dont l'alignement reste excellent :

— La courbe de mouvement d'un doublet situé dans une voie (voir par

exemple le doublet M, *fig. 2*) sous l'influence d'une taille (T) qui s'éloigne est de même logarithmique en fonction du temps ou de la distance du front <sup>(2)</sup>.

— Il en est encore de même quand il s'agit d'une taille d'une autre veine, située au-dessus ou au-dessous de la voie (*fig. 4*) <sup>(3)</sup>.

— Il en est enfin de même des courbes de doublets en taille (*voir* par exemple M, *fig. 5*), sous l'influence de l'abatage par une machine qui se déplace le long du front, en s'éloignant du doublet <sup>(4)</sup>.

Ces résultats présentent un intérêt parce que :

— permettant une réduction massive des mesures pour caractériser le mouvement d'un doublet (alors qu'auparavant nous prenions plusieurs dizaines de mesures par doublet, nous n'en prenons plus que quatre ou cinq);

— simplifiant notablement le dépouillement des campagnes de mesures et rendant possible l'emploi de la statistique, en caractérisant le mouvement d'un doublet par *un* paramètre;

— permettant les prévisions à long terme des mouvements, donc le choix du soutènement optimum à utiliser.

3. INFLUENCES SUCCESSIVES, HÉRÉDITÉ. — Supposons maintenant que nous étudions sur divers doublets d'une même voie, une succession d'influences. Il est très intéressant de constater qu'il existe une véritable hérédité, c'est-à-dire que les doublets à grands mouvements ou grande vitesse lors du creusement de la voie conservent cette propriété lors de la deuxième influence et ainsi de suite.

*Premier cas.* — Succession d'influences : avancement du front de la voie, puis arrêt; si le front de la voie s'arrête, on obtient, comme on l'a vu, un freinage (*fig. 3 c*), mais les pentes  $a$  et  $a'$  sont liées par une corrélation statistique pour tous les points d'une même voie; et, qui plus est, *quel que soit le chantier*, on obtient en moyenne  $a \neq 3 a'$ . De même, si la machine d'abatage en taille s'arrête, on obtient une figure identique à celle de la figure 3, avec encore  $a \neq 3 a'$ . De même encore si l'on arrête une taille (*fig. 2*), la courbe de tous les doublets de la voie influencée est freinée et l'on a une corrélation statistique qui est une quasi-proportionnalité entre la vitesse avant l'arrêt et la vitesse pendant les jours d'arrêt ( $r = 0,98$  sur 20 courbes).

*Deuxième cas.* — Inversement, si l'on soumet les doublets d'une voie à l'influence successive :

— de son propre avancement;

— d'une taille telle que T;

on obtient des graphiques logarithmiques pour chacune des influences, les  $a$  de la première étant liés aux  $a$  de la seconde par une corrélation statistique. Par exemple,  $r = 0,96$  avec 13 doublets. On peut même aller





*Équations du cas intérieur « matière pure ».* — Dans un domaine d'espace-temps meublé par une distribution matérielle les potentiels de gravitation  $g^{\alpha\beta}$  associés à la métrique d'univers

$$ds^2 = g_{\alpha\beta} dx^\alpha dx^\beta$$

sont solutions des équations d'Einstein du cas intérieur

$$(1) \quad S^{\alpha\beta} = \chi T^{\alpha\beta},$$

où  $\chi$  est un facteur constant.

Le tenseur géométrique  $S^{\alpha\beta} = R^{\alpha\beta} - (1/2)g^{\alpha\beta}R$ , satisfait aux identités de Bianchi

$$\nabla_\alpha S^{\alpha\beta} \equiv 0$$

et l'on a

$$R^{\alpha\beta} \equiv G^{\alpha\beta} + L^{\alpha\beta},$$

où

$$G^{\alpha\beta} \equiv \frac{1}{2} g^{\lambda\mu} \frac{\partial^2 g^{\alpha\beta}}{\partial x^\lambda \partial x^\mu} + H^{\alpha\beta},$$

$$L^{\alpha\beta} \equiv \frac{1}{2} (g^{\beta\lambda} \partial_\lambda F^\alpha + g^{\alpha\lambda} \partial_\lambda F^\beta),$$

$H^{\alpha\beta}$  ne dépend que des potentiels et de leurs dérivées premières

$$F^\lambda = \frac{1}{\sqrt{-g}} \frac{\partial}{\partial x^\mu} (\sqrt{-g} g^{\lambda\mu}).$$

En coordonnées isothermes,  $F^\lambda = 0$ , les équations (1) s'écrivent :

$$(1') \quad G^{\alpha\beta} = \chi \left( T^{\alpha\beta} - \frac{1}{2} g^{\alpha\beta} T \right).$$

Si l'on ne tient compte que de l'énergie pondérable (cas appelé « matière pure ») le tenseur  $T^{\alpha\beta}$  est de la forme

$$T^{\alpha\beta} = \rho u^\alpha u^\beta,$$

où  $\rho$  est une densité de matière et  $u^\alpha$  le vecteur vitesse unitaire quadri-dimensionnel.

$T^{\alpha\beta}$  satisfait aux conditions de conservation :

$$\nabla_\alpha T^{\alpha\beta} = 0$$

qui s'écrivent ici :

$$(2) \quad u^\alpha \nabla_\alpha u^\beta \equiv u^\alpha \frac{\partial}{\partial x^\beta} u^\beta + \Gamma_{\alpha'}^\beta u^\alpha u^{\alpha'} = 0,$$

$$(3) \quad \nabla_\alpha (\rho u^\alpha) \equiv u^\alpha \frac{\partial \rho}{\partial x^\alpha} + \rho \nabla_\alpha u^\alpha = 0.$$

Remplaçons les équations (1') par les équations obtenues par dérivation



covariante sur les lignes de courant :

$$(4) \quad u^\gamma \nabla_\gamma G^{\alpha\beta} = \chi u^\gamma \nabla_\gamma \left( \rho u^\alpha u^\beta - \frac{1}{2} \rho g^{\alpha\beta} \right).$$

Ces équations s'écrivent, compte tenu de (2), (3) et de l'expression de  $G^{\alpha\beta}$  :

$$(I) \quad \frac{1}{2} g^{\lambda\mu} u^\gamma \frac{\partial^3 g^{\alpha\beta}}{\partial x^\lambda \partial x^\mu \partial x^\gamma} + M^{\alpha\beta} = -\chi \rho \left( u^\alpha u^\beta - \frac{1}{2} g^{\alpha\beta} \right) \nabla_\gamma u^\gamma,$$

où  $M^{\alpha\beta}$  ne dépend que des  $g^{\lambda\mu}$ , de leurs dérivées premières et secondes et de  $u^\gamma$ .

*Théorème d'existence en coordonnées isothermes.* — Montrons que les équations (I), (2), (3) forment un système hyperbolique au sens de J. Leray <sup>(5)</sup> pour les dix inconnues  $g^{\alpha\beta}$  (inconnues  $g$ ), les quatre inconnues  $u^\alpha$  (inconnues  $u$ ) et  $\rho$ . Posons pour chacune de ces inconnues respectivement :

$$s(g) = 3, \quad s(u) = 2, \quad s(\rho) = 1$$

et pour chacune des équations (I), (2), (3) respectivement :

$$t(I) = 1, \quad t(2) = 2, \quad t(3) = 1.$$

La partie principale de l'opérateur différentiel intervenant dans l'équation  $\tau$ , pour l'inconnue  $\sigma$ , d'ordre  $s(\sigma) - t(\tau) + 1$  est alors de l'ordre :

pour les équations (I) et (3) : 3 pour les inconnues  $g$ , 2 pour les  $u$ , 1 pour  $\rho$  ;  
pour les équations (2) : 2 pour les inconnues  $g$ , 1 pour les inconnues  $u$ .

La matrice  $H(x, \xi)$  dont l'élément  $h_{\tau\sigma}$  est un polynôme en  $\xi$  de degré  $s(\sigma) - t(\tau) + 1$  obtenue en remplaçant dans les parties principales précédemment définies ( $\partial/\partial x^i$ ) par  $\xi^i$  est alors une matrice diagonale. Les éléments de la diagonale principale sont :  $(1/2) g^{\lambda\mu} u^\gamma \xi_\lambda \xi_\mu \xi_\gamma$  pour  $\sigma = \tau = 1, \dots, 10$  et  $u^\alpha \xi_\alpha$  pour  $\sigma = \tau = 11, \dots, 15$ .

Les théorèmes de J. Leray sur les systèmes hyperboliques montrent que si l'on se donne sur une hypersurface  $S$  des données de Cauchy constituées par les potentiels  $g^{\lambda\mu}$ , leurs dérivées premières et secondes, les quantités  $u^\alpha$  et  $\rho$  satisfaisant à des conditions de différentiabilité, et telles que la forme quadratique  $g^{\lambda\mu} \xi_\lambda \xi_\mu$  soit hyperbolique normale, le vecteur  $u^\alpha$  orienté dans le temps et  $S$  orientée dans l'espace pour la métrique associée  $g_{\lambda\mu} dx^\lambda dx^\mu$ , le système des équations (I), (2), (3) aura une solution unique dans un voisinage de  $S$  prenant les valeurs initiales données. La valeur de cette solution en un point  $M$  ne dépendra que des données de Cauchy intérieures au cône engendré par les géodésiques de longueur nulle issues de  $M$ .

*La solution obtenue satisfait aux équations tensorielles (1), (2), (3) :*

1° On déduit de (4), vérifiée par la solution trouvée compte tenu de (2) et (3) que pour cette solution on a

$$(I') \quad G^{\alpha\beta} = \chi \rho \left( u^\alpha u^\beta - \frac{1}{2} g^{\alpha\beta} \right)$$

si cette relation est vérifiée sur  $S$  par les données de Cauchy. On remarque

que, étant données les valeurs sur  $S$  des potentiels et de leurs dérivées premières, la relation (1'), sur  $S$ , détermine les valeurs des dérivées secondes sur  $S$ .

2° Pour que la solution obtenue vérifie les équations tensorielles (1), (2) et (3) il suffit donc qu'elle satisfasse aux conditions d'isothermie  $F^{\lambda} = 0$ . Supposons  $S$  d'équation locale  $x^0 = 0$ , un raisonnement analogue à celui fait dans le cas extérieur<sup>(6)</sup>, utilisant les identités de Bianchi  $\nabla_{\alpha} S^{\alpha\beta} = 0$  montre que, si les données de Cauchy satisfont aux conditions initiales

$$S^0_{\alpha} = \chi^0_{\alpha} u_{\alpha} u^0 \quad \text{pour } x^0 = 0$$

et aux conditions d'isothermie initiale

$$F^{\lambda} = 0 \quad \text{pour } x^0 = 0,$$

la solution trouvée des équations (1'), (2), (3) satisfait effectivement à  $F^{\lambda} = 0$ .

On démontre que la solution du problème de l'évolution pour les équations (1), (2), (3) est unique à un changement de coordonnées près.

(\*) Séance du 17 mars 1958.

(1) A. LICHNEROWICZ, *Les théories relativistes de la gravitation et de l'électromagnétisme*, Masson, 1955.

(2) G. DARMOIS, *Les équations de la gravitation einsteinienne* (*Mém. Sc. Math.*, 1927).

(3) J. LERAY, *Hyperbolic differential equations*, Princeton, 1952 (Notes miméographiées de l'Institute for Adv. Study).

(4) Y. FOURÈS-BRUHAT, *Acta. Math.*, 1952.

(5) Cf. (3).

(6) Cf. (1), (2), (4).

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur le formalisme mathématique de la mécanique quantique*. Note (\*) de M. ASSÈNE DATZEFF, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans deux communications<sup>(1), (2)</sup>, nous avons montré qu'on peut retrouver certains résultats de la Mécanique quantique concernant le mouvement d'un corpuscule microscopique  $\mu$  dans un champ  $U(x)$  en admettant d'autres hypothèses que celles de la Mécanique ondulatoire usuelle. Pour simplifier, on considère le cas à une dimension. On a admis que le champ du support matériel (l'éther) se compose de corpuscules AE et que dans ce champ peuvent se créer des formations  $\Phi_k (k = 1, 2, \dots)$ . Le corpuscule  $\mu$  peut se trouver dans des états stationnaires  $A_k$  d'énergie  $E_k$  et de probabilité de présence  $\varpi_k(x)$ . On a introduit la fonction complexe  $f_k(x)$ , avec  $|f_k|^2 = \varpi_k$ , et la fonction  $\Psi_k(x, t) = f_k(x) \exp(iE_k t/\hbar)$  vérifiant l'équation de distribution des probabilités de présence en fonction du temps (l'équation de Schrödinger). On va généraliser ici ces résultats.

Le mouvement mécanique d'un corpuscule est caractérisé par une suite de grandeurs-fonctions des variables canoniques  $q, p$  (ici  $x, p_x$ ). On doit admettre



dans le cas quantique, à cause de l'effet des formations  $\Phi_k$  et des fluctuations, que ces grandeurs doivent également subir des variations compliquées et chaotiques, et que ces variations sont soumises, comme la coordonnée  $x$  de  $\mu$ , à des lois statistiques. En cas d'état stationnaire elles auront des valeurs fixes différentes avec des probabilités correspondantes. On va rechercher d'abord leurs valeurs moyennes.

Soit  $F(x)$  une fonction donnée de  $x$ . Puisque  $|\Psi(x, t)|^2 dx$  est la probabilité de présence de  $\mu$  dans l'intervalle  $dx$ , la valeur moyenne de  $F$  sera donnée, d'après la théorie des probabilités, par l'expression

$$(1) \quad F = \int F \Psi^* \Psi dx.$$

Pour trouver la valeur moyenne d'une fonction de  $p_x$ , on fera usage du principe de correspondance <sup>(2)</sup>. Dans le cas d'un point de masse  $m$  animé d'un mouvement classique sur  $OX$  dans un champ  $U(x)$ , on a défini la probabilité de présence « classique » pendant le temps  $T$  dans l'intervalle  $x_1, x_2$  par  $dW = dt/T = m dx/T p_x$  <sup>(4)</sup>. On en tire, pour la valeur moyenne classique d'une fonction  $B(x, p_x)$

$$(2) \quad B = \frac{m}{T} \int_{x_1}^{x_2} B(x, p_x) \frac{dx}{p_x}, \quad p_x = \frac{m}{T} (x_2 - x_1),$$

cette dernière formule correspondant au cas  $B = p_x$ . D'un autre côté on avait pour l'approximation classique de  $\Psi$  <sup>(2)</sup>

$$(3) \quad \Psi(x, t) = \frac{C'}{\sqrt{p_x}} \exp\left(\frac{i}{\hbar}(p_x x - Et)\right), \quad |C'|^2 = \frac{m}{T},$$

où l'on trouve la valeur de la constante  $|C'|^2$  en égalisant  $|\Psi|^2 dx$  (3) à  $dW$ . En remplaçant  $\Psi$  (3) dans (1) on voit qu'on retombe à la formule (2) avec  $B = F$ .

Soit maintenant  $B = p_x$ . La formule (1), d'après l'expression (3) de  $\Psi$ , suggère facilement la pensée suivante. Si l'on remplace dans (1)  $\Psi$  par l'expression (3) et  $F$  par la dérivée  $\partial/\partial x$  agissant sur l'un des deux facteurs  $\Psi^*$  ou  $\Psi$ , on trouve à l'aide de calculs simples, en négligeant sous l'intégrale le membre de l'ordre plus élevé par rapport à  $\hbar$  ( $\hbar \rightarrow 0$ ), la valeur moyenne classique  $\bar{p}_x(2)$ , multipliée par  $\pm i/\hbar$ . On trouve par conséquent la valeur exacte de  $\bar{p}_x(2)$  en remplaçant dans l'opération indiquée  $F$  par  $-i\hbar \partial/\partial x$ , à savoir

$$(4) \quad \bar{p}_x = \int \Psi^* \mathbf{P}_x \Psi dx, \quad \mathbf{P}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x},$$

où  $\mathbf{P}_x$  est l'opérateur (4). Il est facile de vérifier qu'on trouve la même valeur  $\bar{p}_x$  en interchangeant dans (4)  $\Psi^*$  et  $\Psi$  et en même temps  $\mathbf{P}_x$  et  $\mathbf{P}_x'$ , ce qui conduit à l'idée que  $\mathbf{P}_x$  (4) est un opérateur hermitien. Si  $B$  en (2) est un

polynome de  $p_x$ , on peut vérifier qu'on trouve la moyenne classique  $\bar{B}$  (2) par une formule de la forme de (4), où  $\mathbf{P}_x$  est remplacé par un opérateur linéaire qu'on trouvera en remplaçant formellement  $p_x$  dans  $B(x, p_x)$  par  $\mathbf{P}_x$ . Il est clair aussi que la formule (1) est de la même forme que (4). Il s'ensuit que dans le cas quantique pour chaque fonction rationnelle entière  $B(x, p_x)$  on peut écrire la formule suivante donnant la valeur moyenne de  $B$  qui est en accord avec le principe de correspondance

$$(5) \quad B = \int \Psi^* \mathbf{B}(x, \mathbf{P}_x) \Psi \, dx.$$

La généralisation des résultats précédents pour les cas de deux et de trois dimensions est immédiate.

Soit maintenant  $B(x, \dots, p_x, \dots)$  une grandeur mécanique d'opérateur correspondant  $\mathbf{B}$  qu'on sait former et de valeur moyenne correspondante  $\bar{B}$  (5). Comment trouvera-t-on les valeurs possibles de  $B$  dans le cas quantique ? Nous avons trouvé que les valeurs que prenait l'énergie étaient données par les valeurs propres de l'équation de la distribution des probabilités (l'équation de Schrödinger) qui, d'après la théorie générale des équations différentielles linéaires, peut être écrite sous la forme  $\mathbf{H}f = Ef$ ,  $\mathbf{H}$  étant l'opérateur de la fonction énergie. Cela suggère l'idée d'admettre que les valeurs possibles de  $B$  seraient les valeurs propres d'une équation de ce dernier type, à savoir

$$(6) \quad \mathbf{B}q(x, y, z) = bq(x, y, z).$$

[On peut également calculer les probabilités de ces valeurs en utilisant les propriétés des fonctions  $q$  (6) et  $\Psi$ .]

On peut appuyer cette affirmation par les arguments supplémentaires suivants :

1° D'après notre hypothèse en (1) la raison principale provoquant la quantification de l'énergie était l'interaction entre le corpuscule  $\mu$  et les formations  $\Phi_k$  dont on ignore la dynamique interne, ainsi que le caractère plus précis de ces interactions. Il est probable que ces mêmes raisons imposent à toutes les grandeurs mécaniques liées à  $\mu$  des valeurs déterminées, possédant des probabilités données, par des équations de la même forme générale (6).

2° Dans plusieurs cas l'équation de  $E$  en différentes coordonnées se décompose en deux ou trois équations du même type exprimant de leur côté la quantification d'autres grandeurs mécaniques.

Les résultats ci-dessus joints à ceux de (2) expriment les principes fondamentaux de la mécanique quantique à l'aide desquels on peut développer, comme on le sait, tout son formalisme mathématique. Ils ont cependant été établis à la suite d'un schéma physique, d'après lequel le corpuscule en mouvement  $\mu$  possède à chaque instant une position et une vitesse bien déterminées et une trajectoire qui n'est pas de type classique et qui a des traits communs

avec celle d'un corpuscule brownien. On arrive ainsi à une interprétation causale de la mécanique quantique. Des considérations plus détaillées de ces résultats paraîtront ailleurs.

(\*) Séance du 17 février 1958.

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1502.

(<sup>2</sup>) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1670.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur une théorie non linéaire des particules de spin 1.*

Note de M. **Kuo-Hsien Tzou**, présentée par M. Louis de Broglie.

Une théorie non linéaire des particules de spin 1, proposée dans une Note précédente, est précisée en ce qui concerne sa compatibilité et son applicabilité (liées à la non-linéarité) en cas de particules chargées et de particules neutres.

1. Dans une Note précédente (<sup>1</sup>), nous avons montré que la formulation usuelle du champ des particules chargées de spin 1 se réduit à une théorie incompatible, lorsque la masse propre des particules est rigoureusement nulle. Il existe cependant une théorie compatible de telles particules de masse propre nulle. Les équations de leur champ sont (avec  $\hbar = c = 1$ ) (<sup>1</sup>)

$$\begin{aligned} (1) \quad & \begin{cases} \mathcal{O}_\rho F_{\rho\lambda} - ief_{\lambda\rho} A_\rho + e^2 (A_\lambda^* A_\rho - A_\rho^* A_\lambda) A_\rho = 0, \\ \mathcal{O}_\rho^* F_{\rho\lambda}^* + ief_{\lambda\rho} A_\rho^* - e^2 (A_\lambda^* A_\rho - A_\rho^* A_\lambda) A_\rho^* = 0, \\ f_{\lambda\rho} = \partial_\lambda a_\rho - \partial_\rho a_\lambda, \\ \mathcal{O}_\lambda = \partial_\lambda - iea_\lambda, \quad F_{\lambda\rho} = \mathcal{O}_\lambda A_\rho - \mathcal{O}_\rho A_\lambda, \quad \dots, \end{cases} \end{aligned}$$

$a_\lambda$  est le vecteur potentiel d'un champ électromagnétique. On peut imposer sans incompatibilité au champ  $A_\lambda$  la condition supplémentaire suivante :

$$(2) \quad \mathcal{O}_\lambda A_\lambda = 0, \quad \mathcal{O}_\lambda^* A_\lambda^* = 0.$$

On peut aussi construire un lagrangien de ce champ, qui est

$$(3) \quad L = -\frac{1}{2} F_{\lambda\rho}^* F_{\lambda\rho} - \frac{ie}{2} f_{\lambda\rho} (A_\lambda^* A_\rho - A_\rho^* A_\lambda) + \frac{e^2}{4} (A_\lambda^* A_\rho - A_\rho^* A_\lambda)^2.$$

Le vecteur densité de courant-charge s'écrit

$$(4) \quad J_\lambda = ie (F_{\lambda\rho}^* A_\rho - A_\rho^* F_{\lambda\rho}) + ie \partial_\rho (A_\lambda^* A_\rho - A_\rho^* A_\lambda).$$

Nous supposons qu'une particule chargée de spin 1 mais de masse propre non nulle obéisse à des équations d'ondes exactement semblables à celles d'une telle particule de masse propre nulle. La présente théorie peut en effet se généraliser au cas de masse propre non nulle. Les équations du champ sont, dans ce cas,

$$(5) \quad \begin{cases} \mathcal{O}_\rho F_{\rho\lambda} - m^2 A_\lambda - ief_{\lambda\rho} A_\rho + e^2 (A_\lambda^* A_\rho - A_\rho^* A_\lambda) A_\rho = 0, \\ \mathcal{O}_\rho^* F_{\rho\lambda}^* - m^2 A_\lambda^* + ief_{\lambda\rho} A_\rho^* - e^2 (A_\lambda^* A_\rho - A_\rho^* A_\lambda) A_\rho^* = 0. \end{cases}$$



Le champ  $A_\lambda$  obéit maintenant automatiquement à la condition supplémentaire (2). Le vecteur courant-charge a une même expression que (4). Mais la fonction lagrangienne doit s'écrire  $L - m^2 A_\lambda^* A_\lambda$ .

D'après cette théorie, le moment magnétique propre d'une particule chargée de spin 1 est, dans l'approximation du premier ordre en  $e$  (voir § 6 plus loin), deux fois le « magnéton mésique »  $e/2m$ , donc deux fois le moment magnétique selon la théorie usuelle (4).

2. La nouvelle théorie est essentiellement une théorie non linéaire. Dans les équations d'ondes (1) ou (5), il y a en effet un terme du troisième ordre,  $(A_\lambda^* A_\rho - A_\rho^* A_\lambda) A_\rho$  ou  $(A_\lambda^* A_\rho - A_\rho^* A_\lambda) A_\rho^*$ , qui est introduit pour que la théorie soit compatible en cas de masse propre nulle. Ce terme non linéaire est une grandeur du second ordre en  $e$ . Il représente une sorte de « self-couplage » de la particule chargée de spin 1.

3. Il est évident que la présente théorie est invariante de jauge par rapport au champ électromagnétique,  $a_\lambda$ . Mais la non-linéarité en  $A_\lambda$  exclut l'invariance de jauge par rapport au champ  $A_\lambda$  même en cas de masse propre nulle. En effet, les équations (1) ne sont pas invariantes par rapport à la transformation

$$(6) \quad A_\lambda \rightarrow A_\lambda + \mathcal{O}_\lambda \Lambda, \quad A_\lambda^* \rightarrow A_\lambda^* + \mathcal{O}_\lambda^* \Lambda^*,$$

quelles que soient les fonctions scalaires  $\Lambda$  et  $\Lambda^*$ .

4. En l'absence de champ électromagnétique ( $a_\lambda = 0$ ), les équations (5) et (2) doivent s'écrire

$$(7) \quad \begin{cases} \partial_\rho G_{\rho\lambda} - m^2 A_\lambda + e^2 (A_\lambda^* A_\rho - A_\rho^* A_\lambda) A_\rho = 0, \\ \partial_\rho G_{\rho\lambda}^* - m^2 A_\lambda^* - e^2 (A_\lambda^* A_\rho - A_\rho^* A_\lambda) A_\rho^* = 0. \end{cases}$$

$$(8) \quad \partial_\lambda A_\lambda = 0, \quad \partial_\lambda A_\lambda^* = 0 \quad (G_{\lambda\rho} = \partial_\lambda A_\rho - \partial_\rho A_\lambda).$$

Mais ces équations ne sont pas compatibles, car maintenant les équations d'ondes (7) n'impliquent pas les conditions supplémentaires (8) même quand  $m \neq 0$ ; elles ne sont même pas compatibles avec ces conditions. Ceci est du fait de la présence du terme non linéaire.

Ainsi, quoique en l'absence de champ électromagnétique « extérieur », une particule chargée de spin 1 ne peut pas obéir aux équations (7) et (8). Elle doit obéir toujours aux équations d'ondes (5). En effet, une particule chargée crée elle-même un champ électromagnétique; elle est donc toujours en interaction avec son champ propre. On peut en fait écrire, dans (5),

$$(9) \quad a_\lambda = a_\lambda^{(e)} + a_\lambda^{(p)},$$

où  $a_\lambda^{(e)}$  est le champ « extérieur », champ des autres particules, et  $a_\lambda^{(p)}$  le champ propre de la particule considérée. Alors, dans (5),  $a_\lambda \neq 0$  même en l'absence de champ extérieur ( $a_\lambda^{(e)} = 0$ ).

La théorie usuelle de l'électrodynamique est toujours une théorie linéaire,

les termes non linéaires ne se présentant pas dans (5). Dans ce cas, la superquantification permet, avec la méthode de renormalisation, d'éliminer l'effet physique du champ propre,  $a_\lambda^{(p)}$ , de sorte que, en l'absence de champ extérieur ( $a_\lambda^{(e)} = 0$ ), la particule chargée obéit à des équations avec  $a_\lambda = 0$ . En d'autres termes, après les renormalisations, la particule se comporte comme une particule libre, si le champ extérieur est nul.

Dans une théorie non linéaire, la méthode usuelle de superquantification et les renormalisations ne sont en général plus valables. L'effet physique de l'interaction avec le champ propre ne serait plus éliminable, comme dans la théorie usuelle linéaire, par la renormalisation des constantes  $e$  et  $m$  même en l'absence de champ extérieur. Ainsi, une particule chargée de spin 1 doit obéir toujours aux équations d'ondes (5) sans, pour cela, satisfaire aux équations (7) et (8) quand le champ extérieur est nul.

5. Considérons maintenant un champ réel ( $A_\lambda^* = A_\lambda$ ) en présence d'un champ électromagnétique. Les équations (5) et (2) s'écrivent alors

$$(10) \quad \begin{cases} (\partial_\rho - ie a_\rho) \{ G_{\rho\lambda} - ie (a_\rho A_\lambda - a_\lambda A_\rho) \} - m^2 A_\lambda = 0, \\ (\partial_\rho + ie a_\rho) \{ G_{\rho\lambda} + ie (a_\rho A_\lambda - a_\lambda A_\rho) \} - m^2 A_\lambda = 0; \\ (\partial_\lambda - ie a_\lambda) A_\lambda = 0, \\ (\partial_\lambda + ie a_\lambda) A_\lambda = 0. \end{cases}$$

Nous remarquons d'abord l'absence de termes non linéaires en cas de champ réel. D'autre part, les équations (10) ne sont compatibles que lorsque  $e = 0$ , et elles deviennent dans ce cas

$$(11) \quad \begin{cases} \partial_\rho G_{\rho\lambda} - m^2 A_\lambda = 0, \\ \partial_\lambda A_\lambda = 0. \end{cases}$$

Ainsi, dans la présente théorie, lorsque les variables du champ  $A_\lambda$  sont des grandeurs réelles, ce champ ne peut avoir aucune interaction avec le champ électromagnétique, c'est-à-dire qu'il faut que  $e = 0$  dans ce cas. Un champ  $A_\lambda$  à variables réelles est donc un champ neutre. Du fait de l'absence de termes non linéaires, la présente théorie se réduit complètement à la théorie linéaire usuelle en cas de particules neutres. Le champ neutre est invariant de jauge lorsque la masse propre est nulle.

6. En fait, les particules chargées, qui obéissent aux équations (1) ou (5) selon la présente théorie, ne sont des particules de spin 1 que dans l'approximation du premier ordre en  $e$ . Au second ordre ( $\sim e^2$ ), la non-linéarité intervient de sorte que la méthode usuelle de superquantification ne soit plus valable.

(1) K. H. Tzou, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 289.

(Institut Henri Poincaré, Paris.)

ACOUSTIQUE. — *Contribution à la théorie du bruit des moteurs à réaction : le bruit de combustion.* Note de M. **JACQUES BRILLOUIN**, transmise par M. Joseph Pères.

Je considère la combustion comme une suite de petites explosions résultant de l'inflammation des grains ou gouttelettes de combustible. En l'absence de tout système résonant au voisinage immédiat du point où se produit l'explosion, cette dernière donne naissance à une onde sphérique qui prend très rapidement la forme dite en N. Dans le cas de petites explosions l'onde comporte deux fronts raides (ondes de choc) séparés par une zone de détente linéaire. Le passage de l'onde en un point de l'espace produit alors la pression acoustique  $p$  suivante :

$$(1) \quad \begin{cases} t < -T, & p = 0, \\ -T < t < T, & p = -a \frac{t}{T}, \\ T < t, & p = 0. \end{cases}$$

Cette forme peut être représentée par une intégrale de Fourier dont la fonction spectrale est

$$(2) \quad f(\omega) = -\frac{\cos \omega T}{\omega T} + \frac{\sin \omega T}{(\omega T)^2}$$

qui, pour  $\omega$  petit tend vers  $\omega T/3$ . Pour  $\omega$  grand, l'amplitude des oscillations de  $f(\omega)$  décroît comme  $1/\omega T$ .

La fonction  $f$  représente une densité de pression acoustique par hertz. En acoustique on a coutume de considérer les densités par intervalle musical, par exemple par octave. La densité de pression sera donc proportionnelle à  $\omega f(\omega)$ . D'autre part les densités de puissance acoustique rayonnée sont proportionnelles au carré des densités de pression. La fonction spectrale à utiliser en acoustique est donc à un facteur constant près

$$(3) \quad F(\omega) = \omega^2 f^2(\omega).$$

Dans le cas du bruit de combustion nous avons à considérer le spectre résultant de la superposition d'un grand nombre d'ondelettes dont les amplitudes et les durées varient en fonction d'une part de la puissance de chaque explosion élémentaire, d'autre part du chemin parcouru par l'onde. Nous remplacerons donc dans (3)  $f^2(\omega)$  par sa valeur moyenne prise par rapport à  $T$  autour d'une valeur moyenne  $T_m$  qui, dans un engin donné, peut être considérée comme caractérisant la  *finesse*  de la combustion.



Les oscillations de  $f$  disparaissent alors et la fonction  $F$  qui représente le spectre du bruit de combustion a les caractéristiques suivantes :

$$(4) \quad \text{pour } \omega \text{ petit, } F = \left(\frac{T_m}{3}\right)^2 \omega^4; \quad \text{pour } \omega \text{ grand, } F = \frac{1}{(2T_m^2)}.$$

Tracé à l'échelle doublement logarithmique, qui est usuelle, le spectre comporte donc deux asymptotes, l'une de pente égale à 4 pour  $\omega$  petit, l'autre horizontale pour  $\omega$  grand. Entre les deux se trouvera une partie courbe formant un arrondi plus ou moins étendu selon la dispersion des valeurs de  $T$  autour de la valeur moyenne  $T_m$ . Au point de croisement des asymptotes on a

$$(5) \quad \omega^4 T_m^4 = \frac{9}{2}$$

qui permet de déterminer  $T_m$  à partir du relevé expérimental d'un spectre.

Cette théorie devrait évidemment être soumise à vérification expérimentale. On peut noter cependant qu'elle permet de rendre compte des différences qu'on peut observer entre les spectres de bruit de jets froids et ceux de réacteurs.

Dans notre mode de représentation les premiers comportent deux asymptotes dont les pentes sont approximativement +2 pour  $\omega$  petit, et -2 pour  $\omega$  grand, entre lesquelles se place une partie courbe passant par un maximum. Cette forme est très voisine de celle d'un spectre de turbulence.

Les spectres de réacteurs, lorsqu'on les examine en allant des basses vers les aigus, ont d'abord un aspect analogue mais, vers le maximum ou un peu au-delà, présentent une remontée aboutissant à une asymptote sensiblement horizontale. La position et l'importance de cette remontée par rapport à la valeur et la position du premier maximum varient beaucoup d'un réacteur à l'autre.

On est donc fondé à penser que le bruit d'un réacteur résulte de la superposition de deux bruits ayant des origines différentes sans corrélations immédiates entre elles. Dans le domaine des basses le bruit dominant serait, comme dans le cas de jets froids, engendré par la turbulence de l'écoulement. Dans le domaine des aigus le bruit dominant proviendrait d'une autre source, absente dans un jet froid.

Il est alors naturel de penser au bruit de combustion, et la théorie ci-dessus esquissée montre que ce n'est pas absurde : dans les basses ce bruit est faible et serait masqué par le bruit de turbulence; il apparaîtrait ensuite rapidement (asymptote de pente égale à 4), dépasserait le bruit de turbulence et comporterait vers l'aigu l'asymptote horizontale qu'on observe.

L'importance relative des deux bruits expliquerait alors la diversité des spectres des différents types de réacteurs.

MAGNÉTISME. — *Mesure de l'effet magnétocalorique de MnAs.* Note (\*)  
de M. **ANDRÉ J. P. MEYER** et **PIERRE TAGLANG**, transmise par M. Gabriel Foëx.

En 1951 nous avons montré <sup>(1)</sup> que la transformation subie à températures croissantes par MnAs à 45°C sépare un état ferromagnétique d'un état antiferromagnétique, confirmant ainsi une hypothèse émise par C. Guillaud en accord avec l'un d'entre nous <sup>(2)</sup>. En effet les mesures de susceptibilités magnétiques effectuées par M<sup>lle</sup> Serres montraient une variation de  $\chi$  définissant un point de Néel à 126°C; deux mesures effectuées l'une sur un échantillon de Bates <sup>(3)</sup> l'autre sur un échantillon préparé par nous-mêmes <sup>(4)</sup> conduisaient aux mêmes conclusions. Une mesure de la variation de chaleur spécifique <sup>(4)</sup> mettait en évidence l'anomalie caractéristique d'une transition du second ordre à 126°C, confirmant ainsi l'existence à cette température du point de Néel décelé par les mesures de susceptibilités.

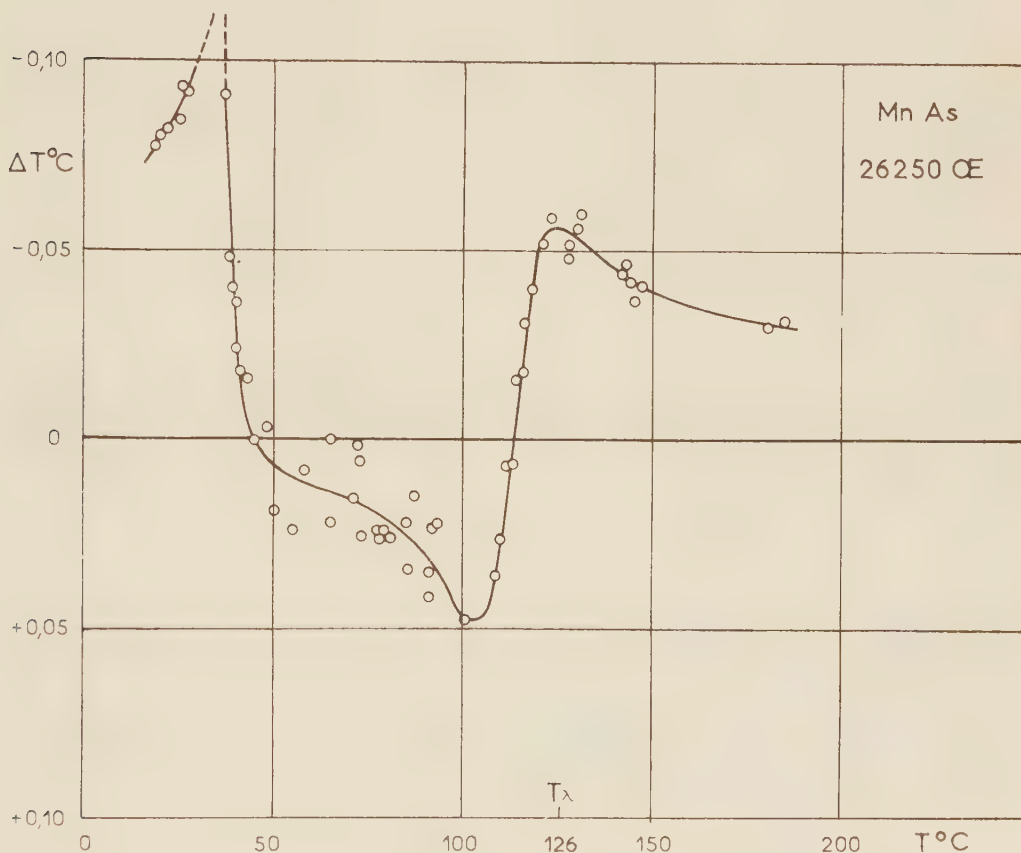
Par ailleurs nous avons déjà montré <sup>(4)</sup> que les antiferromagnétiques sont nettement caractérisés par la variation en fonction de la température de l'effet magnétocalorique. Son équation différentielle  $dT = -(T/C_H)(\partial\sigma/\partial T)dH$  montre que l'effet  $\Delta T$ , mesuré en fonction de  $T$  doit, comme  $\partial\sigma/\partial T$ , être maximum de part et d'autre du point de Néel et y changer de signe par une discontinuité.

Afin d'apporter une nouvelle preuve de l'antiferromagnétisme de MnAs au-dessus de sa transformation polymorphique à 45°C nous avons donc mesuré l'effet magnétocalorique en fonction de la température.

L'échantillon étudié est celui qui a précédemment servi aux mesures de susceptibilité et de variation de chaleur spécifique. Il se présente sous forme de poudre. Le dispositif expérimental est celui déjà utilisé pour la mesure de l'effet magnétocalorique sur MnAu<sub>2</sub> <sup>(4)</sup>. Les mesures ont été faites par désaimantation adiabatique à températures décroissantes. En raison de la petitesse de l'effet, les mesures n'ont pu être effectuées que dans le champ le plus élevé dont nous disposions : 26 250 Oe.

Les résultats ont été portés en fonction de la température sur le graphique de la figure 1. La désaimantation adiabatique entraîne un abaissement de température ( $\Delta T < 0$ ) dans la zone ferromagnétique au-dessous de 35°C. A la température de transformation l'effet passe par un maximum aigu de  $\Delta T = -3^{\circ},2$  puis s'annule brutalement et s'inverse lorsque l'aimantation spontanée a totalement disparue. Lorsque la température continue à croître l'effet inversé croît progressivement jusqu'à 0°,05 puis vers 126°C subit une discontinuité en changeant encore de signe, pour atteindre un nouveau maximum de  $-0^{\circ},06$  et ensuite décroître progressivement. Cette variation de l'effet magnétocalorique correspond bien à la variation de  $\partial\sigma/\partial T$  déduite des mesures de susceptibilités.

Cette mesure de l'effet magnétocalorique, l'anomalie de chaleur spécifique relevée à 126°C, le maximum de susceptibilité des courbes  $\chi = f(T)$  concordent bien entre eux et permettent d'affirmer avec certitude que MnAs est effectivement antiferromagnétique au-dessus de sa transformation polymorphique à 45°C. Une étude complète de la nature de cet antiferromagnétisme sera publiée ultérieurement.



Rappelons finalement que la transformation polymorphique subie à températures croissantes par MnBi à 360°C est de nature différente. Alors que la transformation de MnAs sépare un état ferromagnétique d'un état antiferromagnétique, celle de MnBi, comme nous l'avions montré dès 1951 <sup>(1)</sup>, sépare un état ferromagnétique d'un état paramagnétique dont  $\theta_p \approx 200^\circ\text{C}$ . Cette phase stable au-dessus de 360°C se conserve aisément par trempe et est effectivement ferromagnétique avec un point de Curie de 170°C.

(\*) Séance du 17 mars 1958.

(1) A. J. P. MEYER et P. TAGLANG, *J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 63 S.



(<sup>2</sup>) C. GUILLAUD, *J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 75.

(<sup>3</sup>) A. SERRES, *J. Phys. Rad.*, 8, 1947, p. 146.

(<sup>4</sup>) A. J. P. MEYER et P. TAGLANG, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 457.

(Laboratoires Pierre Weiss, Faculté des Sciences, Strasbourg.)

MAGNÉTISME. — *L'approche à la saturation en  $1/H^2$  des ferromagnétiques polycristallins.* Note (\*) de M. HENRI DANAN, transmise par M. Gabriel Foix.

Lorsque dans l'approche à la saturation des ferromagnétiques on étudie le rôle des rotations de l'aimantation contre les forces magnétocristallines, on est conduit à rechercher le minimum de l'énergie libre totale (<sup>1</sup>) :

$$E = F - HI_s \cos \theta,$$

F représentant l'énergie d'anisotropie magnétique. Cette énergie s'écrit, pour les corps uniaxes :

$$F = K_0 + K_1 \sin^2(\varphi - \theta) + K_2 \sin^4(\varphi - \theta) + \dots,$$

$\varphi$  et  $\theta$  désignant respectivement les angles que font l'axe de facile aimantation et le vecteur aimantation avec le champ; pour les corps cubiques l'énergie d'anisotropie s'exprime par

$$F = K_0 + K_1 \sum_{i,j} \alpha_i^2 \alpha_j^2 + K_2 \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \dots,$$

les  $\alpha_i$  désignant les cosinus directeurs du vecteur aimantation par rapport aux axes cristallographiques.

Dans l'étude de la loi d'approche on se limite en général, dans les expressions de F, aux deux premiers termes. Cette approximation n'est évidemment justifiée que lorsque  $|K_2| \ll |K_1|$ ; on trouve alors pour la loi d'approche à la saturation des corps uniaxes :

$$(1) \quad I = I_s \left[ 1 - \left( \frac{G}{2} \right) \frac{4}{15} \frac{K_1^2}{I_s^2} \frac{1}{H^2} \right]$$

et pour les corps cubiques :

$$(2) \quad I = I_s \left[ 1 - \left( \frac{G}{2} \right) \frac{8}{105} \frac{K_1^2}{I_s^2} \frac{1}{H^2} \right].$$

Dans ces deux formules  $(G/2)$  est un facteur qui traduit l'effet des interactions entre cristallites (<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>) et qui doit avoir approximativement la valeur 1/2 dans les domaines de champs habituellement utilisés. Cependant pour certains corps  $|K_2|$  est du même ordre de grandeur que  $|K_1|$  (cobalt, fer) ou même supérieur (nickel à température ambiante). Il convient alors pour déterminer le coefficient de la loi en  $1/H^2$  de conserver les trois premiers termes de l'expression de l'énergie d'anisotropie.

Dans le cas des corps uniaxes l'énergie libre totale s'écrit :

$$E = K_0 + K_1 \sin^2(\varphi - \theta) + K_2 \sin^4(\varphi - \theta) - 3H_s \cos \theta$$

et, en remarquant que, dans l'approche à la saturation,  $\theta$  est petit devant  $\varphi$ , on a la condition d'équilibre :

$$\frac{\partial E}{\partial \theta} = -2K_1 \sin \varphi \cos \varphi - 4K_2 \sin^3 \varphi \cos \varphi + H_s \theta = 0,$$

d'où l'on tire  $\theta$  et la loi d'approche pour un cristallite :

$$\frac{1}{I_s} = \cos \theta = 1 - \frac{\theta^2}{2} = 1 - \frac{1}{I_s^2 H^2} (2K_1^2 \sin^3 \varphi \cos^2 \varphi + 8K_1 K_2 \sin^5 \varphi \cos^2 \varphi + 8K_2^2 \sin^6 \varphi \cos^2 \varphi).$$

En faisant la moyenne sur la sphère de rayon unité et en introduisant les interactions entre cristallites on en tire la loi d'approche pour le polycristal :

$$(3) \quad I = I_s \left[ 1 - \left( \frac{G}{2} \right) \frac{4}{315} (21K_1^2 + 48K_1 K_2 + 32K_2^2) \frac{1}{I_s^2 H^2} \right]$$

qui se ramène à (1) pour  $K_2 = 0$ .

Pour les corps cubiques le calcul est notablement plus compliqué; en gardant les notations de Becker et Döring (1) on peut écrire l'énergie libre sous la forme

$$E = K_0 + \frac{1}{2} \left( 1 - \sum_i \alpha_i^4 \right) + K_2 \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2 - 3H_s \sum_i \alpha_i \beta_i,$$

les  $\beta_i$  désignant les cosinus directeurs du champ extérieur par rapport aux axes cristallographiques. La loi d'approche s'écrit alors :

$$I = I_s \left( 1 - \frac{1}{2} \frac{1}{I_s^2 H^2} \sum_i V_i^2 \right),$$

avec

$$\sum_i V_i^2 = \sum_i F_i^2 - \left( \sum_i F_i \beta_i \right)^2,$$

en posant  $F_i = (\partial F / \partial \alpha_i)_{\alpha_i = \beta_i}$ . En exprimant les  $F_i$  et les  $F_i \beta_i$  en fonction des  $\beta_i$  et en introduisant les interactions entre cristallites, on trouve une expression analogue à (3) :

$$(4) \quad I = I_s \left[ 1 - \left( \frac{G}{2} \right) \frac{8}{105} \left( K_2 + \frac{2}{11} K_1 K_2 + \frac{18}{5 \cdot 7 \cdot 11} K_2^2 \right) \frac{1}{I_s^2 H^2} \right]$$

qui se ramène à (2) pour  $K_2 = 0$ .

Les formules (3) et (4) montrent que : 1° c'est seulement dans le cas  $K_2 \ll |K_1|$  qu'on peut se contenter des lois d'approche (1) et (2); 2° le rôle de  $K_2$  est beaucoup plus important pour les corps uniaxes que pour les corps cubiques; 3° lorsque  $|K_1|$  et  $|K_2|$  sont du même ordre de grandeur il est impos-

sible de déterminer  $K_1$  par la seule étude d'un échantillon polycristallin d'un corps uniaxe; pour un polycristallin cubique cette détermination est affectée d'une erreur systématique pouvant atteindre 10 %.

Des mesures effectuées à la température ambiante sur du cobalt polycristallin et sur un monocristal de cobalt, préparés à partir du même cobalt électrolytique ont permis de vérifier la formule (3) avec

$$K_1 = 4,7 \cdot 10^6 \text{ ergs/cm}^3, \quad K_2 = 1,0 \cdot 10^6 \text{ ergs/cm}^3, \quad \left(\frac{G}{2}\right) \simeq 1.$$

Les valeurs  $K_1$  et  $K_2$  sont en bon accord avec celles données par d'autres auteurs <sup>(4)</sup>, <sup>(5)</sup>, <sup>(6)</sup>. Il est remarquable qu'on trouve ici  $(G/2) \simeq 1$ , ce qui semblerait indiquer que pour le polycristal de Co l'effet des interactions entre cristallites est très faible.

On a également étudié à température ambiante du fer très pur polycristallin <sup>(7)</sup>: on a trouvé une loi d'approche de la forme  $I = I_s(1 - b/H^2) + \chi(H) \cdot H$ ; l'expérience donne  $b = 2,4 \cdot 10^3$ ; or, avec les valeurs les plus récentes de  $K_1$  et  $K_2$  <sup>(8)</sup> on tire de (4) :  $b = 2,6 \cdot 10^3$  en prenant  $(G/2) = 1/2$ . Dans le cas du fer l'effet des interactions entre cristallites est donc bien celui auquel on doit s'attendre d'après la théorie.

En ce qui concerne le nickel il est très difficile de tirer des conclusions des résultats expérimentaux en raison des grandes valeurs des tensions internes présentes dans des échantillons même soigneusement recuits.

(\*) Séance du 17 mars 1958.

(1) BECKER-DÖRING, *Ferromagnetismus*, Springer Verlag, Berlin, 1939, p. 168.

(2) T. HOLSTEIN et H. PRIMAKOFF, *Phys. Rev.*, **59**, 1941, p. 388.

(3) L. NÉEL, *J. Phys. Rad.*, **9**, 1948, p. 193.

(4) HONDA et MASUMOTO, *Sc. Rep. Tohoku Univ.*, **20**, 1931, p. 323.

(5) C. GUILLAUD, *Comptes rendus*, **229**, 1949, p. 1062.

(6) W. SUCKSMITH et J. E. THOMPSON, *Proc. Roy. Soc., A*, **225**, 1954, p. 362.

(7) H. DANAN, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 401.

(8) H. SATO et B. S. CHANDRASEKHAR, *Phys. and Chem. of Solids*, **1**, n° 4, 1957, p. 228.

(Laboratoires Pierre Weiss, Faculté des Sciences, Strasbourg.)

SEMI-CONDUCTEURS. — *Absorption de la lumière par les paires électron-trou libérées par effet photoélectrique dans un monocristal de germanium.* Note (\*) de M. FRANÇOIS DESVIGNES, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

Le facteur de transmission d'un semi-conducteur aux longueurs d'onde supérieures à celle du seuil photoélectrique peut être modulé par l'absorption due à des charges libérées par l'effet photoélectrique. Description d'une expérience mettant cet effet en évidence. Premiers résultats de mesure de la section de capture des paires électron-trou; comparaison aux valeurs numériques données par les autres méthodes.



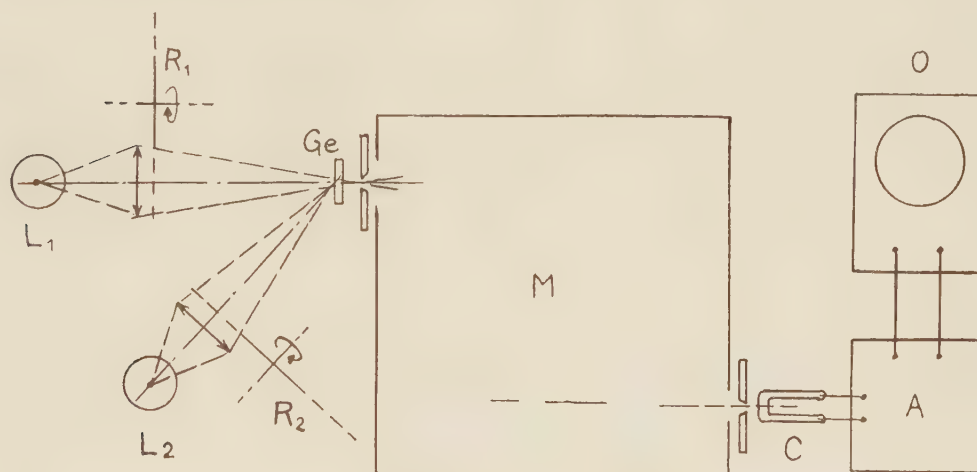
Depuis 1950, la mesure de l'absorption de la lumière par les charges libres dans les semi-conducteurs monocristallins a fait l'objet d'une vingtaine de publications.

Sur ce point le germanium est le matériau le mieux connu : on peut résumer les propriétés des électrons et des trous dans cette substance en disant que :

1° les électrons satisfont en pratique à la théorie de Drude Zener (absorption à spectre continu);

2° les trous ont un spectre d'absorption discontinu attribué à des transitions possibles dans les bandes de valence (maxima d'absorption à 500, 2 200 et 3 500  $\text{cm}^{-1}$ );

3° à concentration égale, l'absorption due aux trous est beaucoup plus importante que celle qui est due aux électrons, au moins pour les longueurs d'onde inférieures à 30  $\mu$ .



Dans la plupart des travaux mentionnés ci-dessus <sup>(1)</sup>, <sup>(2)</sup> les charges libres étaient introduites dans le germanium par dopage ; les autres publications se rapportent à l'absorption par des paires électron-trou injectées électriquement (jonction PN polarisée dans le sens direct) <sup>(3)</sup>, <sup>(4)</sup>, <sup>(5)</sup>. La présente Note se rapporte à une expérience où l'on détermine l'absorption due à des paires électron-trou libérées par effet photoélectrique.

La lame à faces planes et parallèles de germanium Ge soumise à l'essai est éclairée par deux lampes à incandescence  $L_1$  et  $L_2$  (*fig.*).

La lampe  $L_1$  a une intensité lumineuse constante ou tout au moins susceptible de variations très lentes seulement : la lumière qui a traversé l'échantillon est filtrée par un monochromateur M, et la lumière filtrée est reçue par une cellule photoconductrice au sulfure de plomb C associée à un amplificateur sélectif A (fréquence, 17 Hz ; largeur de bande, 0,5 Hz environ), et à un oscilloscope cathodique O.

La lumière émise par la lampe  $L_2$  au contraire, est modulée à 100 % et sinusoïdalement à 17 Hz au moyen d'une roue dentée  $R_2$  entraînée par un moteur synchrone. Elle est ensuite focalisée obliquement sur l'échantillon Ge, de façon telle que la fraction qui pourrait traverser ce dernier ne puisse pas exciter la cellule photoélectrique C.

Avec un tel montage, on n'observe une réponse de l'amplificateur que lorsque les deux sources  $L_1$  et  $L_2$  sont allumées, ce qui prouve que par effet photoélectrique, la lumière issue de  $L_2$  peut moduler le facteur de transmission de l'échantillon.

Pour mesurer le taux de modulation du facteur de transmission, nous avons interposé dans le faisceau issu de  $L_1$  un modulateur  $R_1$  basé sur le même principe que le premier, mais différent en ce sens que le taux de modulation était inférieur à 1 %, ceci afin d'étalonner le dispositif, par comparaison, sans modifier les conditions d'observation (éclairage moyen de l'échantillon, éclairage continu de la cellule, etc.).

La source  $L_2$  était une lampe à ruban de tungstène maintenue à la température de couleur de 2850° K. Compte tenu de l'émission par le tungstène, des pertes par réflexion et par absorption, de l'ouverture du faisceau de l'angle d'incidence sur l'échantillon et du seuil photoélectrique effectif du germanium, la densité superficielle maximum d'injection a été trouvée, par le calcul, égale à  $8,1 \cdot 10^{17}$  paires électron-trou par centimètre carré et par seconde.

Compte tenu des caractéristiques de l'échantillon : épaisseur  $W = 2,36$  mm, durée de vie dans la masse  $\tau = 150 \mu s$ , vitesse de recombinaison superficielle  $S \simeq 300$  cm/s, il est facile de calculer la concentration moyenne  $\bar{\Delta}$  des charges excédentaires, les formules de l'état stationnaire étant applicables puisque le produit  $\omega\tau_e$  de la pulsation  $\omega$  de la modulation par la durée de vie effective  $\tau_e$  est petit devant l'unité. On trouve ainsi que cette valeur moyenne est

$$\Delta = \frac{J}{W} \frac{\tau}{1 + \frac{SL}{D} \frac{1 + \operatorname{ch} \frac{W}{L}}{\operatorname{sh} \frac{W}{L}}} = 3,31 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3},$$

$J$  étant la densité superficielle d'injection,  $D$  la constante de diffusion des charges minoritaires (germanium intrinsèque,  $D \simeq 60 \text{ cm}^2/\text{s}$ ), et  $L$  la longueur de diffusion de ces charges ( $L = \sqrt{D\tau} = 9,5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$ ).

Dans ces conditions, la mesure du taux de modulation du facteur de transmission  $T$  a donné, pour valeur du rapport entre l'amplitude crête à crête du signal à 17 Hz et celle du signal continu transmis, à  $2,15 \mu$

$$\frac{\delta T}{T} = 4,9 \cdot 10^{-3}.$$

On en déduit la section de capture  $\sigma$  pour une paire électron-trou à cette

longueur d'onde

$$\sigma \simeq \frac{\delta T}{T} \frac{1}{W \Delta} = 6,27 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2.$$

Cette valeur est environ la moitié de celle qui paraît actuellement la plus probable <sup>(1)</sup>, <sup>(2)</sup>. Plusieurs raisons peuvent justifier un désaccord dans ce sens :

- insuffisance des dimensions de la tache éclairée sur l'échantillon ;
- densité des charges excédentaires aux voisinage de la surface éclairée trop grande par rapport aux concentrations d'équilibre.

Nous envisageons de continuer ces expériences afin de préciser ces résultats.

Je dois à M. Revuz la mesure des durées de vie ainsi que plusieurs discussions relatives à l'interprétation de ces mesures, et M. Besse m'a aidé dans la partie expérimentale de ce travail.

(\*) Séance du 17 mars 1958.

(1) W. KAISER, R. J. COLLINS et H. Y. FAN, *Phys. Rev.* **91**, (6), 15 septembre 1953, p. 1380.

(2) H. B. BRIGGS et R. C. FLETCHER, *Phys. Rev.*, **87**, (6), 15 septembre 1952, p. 1130.

(3) R. NEWMANN, *Phys. Rev.*, **91**, (6), 15 septembre 1953, p. 1311.

(4) R. NEWMANN, *Phys. Rev.*, **96**, (5), 1<sup>er</sup> décembre 1954, p. 1188.

(5) N. J. HARRICK, *Phys. Rev.*, **101**, (1), 1<sup>er</sup> janvier 1956, p. 491.

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Résonance magnétique nucléaire du mercure <sup>201</sup>Hg, aligné par pompage optique.* Note de MM. **BERNARD CAGNAC**, **JEAN BROSSEL** et **ALFRED KASTLER**, présentée par M. Francis Perrin.

L'alignement nucléaire de <sup>201</sup>Hg dans la vapeur de mercure a été obtenu par irradiation optique. La résonance magnétique nucléaire a été observée par détection optique à la fréquence de 10 kc/s dans un champ de 35,6 gauss.

La méthode de pompage optique <sup>(1)</sup> a été utilisée pour mettre en évidence la résonance magnétique dans l'état fondamental des atomes alcalins Na, K, Rb, Cs <sup>(2)</sup>. De nombreuses variantes du dispositif initial de pompage ont été proposées et mises en œuvre avec succès <sup>(3)</sup>. Rappelons que l'illumination d'une vapeur alcaline par sa raie de résonance *polarisée circulairement* provoque « l'orientation » de cette vapeur ; au contraire, l'illumination en *lumière naturelle*, dans la direction du champ magnétique, aboutit à un « alignement » partiel qui a pu être observé par Margerie <sup>(4)</sup>.

Les atomes précédents sont paramagnétiques ; en opérant sur un atome diamagnétique possédant un spin nucléaire, on peut espérer obtenir une orientation (ou un alignement) *nucléaire* en utilisant le même procédé. L'expérience, tentée par Brossel et Bitter <sup>(5)</sup> sur <sup>199</sup>Hg, avait donné un résultat négatif. La



raison de cet échec est sans doute le manque d'intensité de la lumière orientatrice : faible brillance de la source, manque d'ouverture des faisceaux utilisés, forte absorption du polariseur. Le but de la présente Note est de signaler que nous avons repris cette expérience sur  $^{204}\text{Hg}$  de spin nucléaire  $I = 3/2$  et que nous avons obtenu un résultat *positif*.

L'isotope utilisé, séparé au spectrographe de masse à double monochromateur du C. E. A. par M. Cassagnol, avait une concentration de 90 % ; il était contenu dans une cellule cubique en quartz fondu de 4 cm d'arête ; la température du réservoir de mercure était  $-20^\circ\text{C}$  de manière à éviter les effets de la diffusion multiple.

L'excitation optique utilise la lumière naturelle, l'illumination se faisant dans la direction du champ magnétique (composantes  $\sigma^+$  et  $\sigma^-$ ) de manière à obtenir un *alignement partiel* du moment nucléaire. La source est une lampe sans électrodes de 20 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur ; elle a la forme d'un disque très plat et est observée perpendiculairement aux faces. Elle contient du mercure  $^{198}\text{Hg}$  (à 98 %) et est excitée à l'aide d'un magnétron fournissant 100 W à 3 000 mc/s.

La structure de la raie  $2537 \text{ \AA}$  est telle que la composante de  $^{198}\text{Hg}$  coïncide à peu près avec la composante hyperfine de  $^{204}\text{Hg}$  conduisant à l'état hyperfin  $F = 3/2$  du niveau excité  $6^3\text{P}_1$  (<sup>6</sup>).

L'alignement de  $^{204}\text{Hg}$  est donc produit par absorption de cette seule composante, et les valeurs des probabilités de transition optiques sont telles que les niveaux  $m_1 = \pm 1/2$  de l'état fondamental se vident partiellement au profit des niveaux  $m_1 = \pm 3/2$ . La détection de la résonance magnétique entre niveaux  $m_1$  se fait par procédé optique : elle utilise le changement du degré de polarisation de la lumière de résonance optique réémise par la vapeur de  $^{204}\text{Hg}$  (en l'absence de tout gaz étranger) sous l'influence d'un champ de radiofréquence  $H_1$ , perpendiculaire au champ statique  $H_0$ .

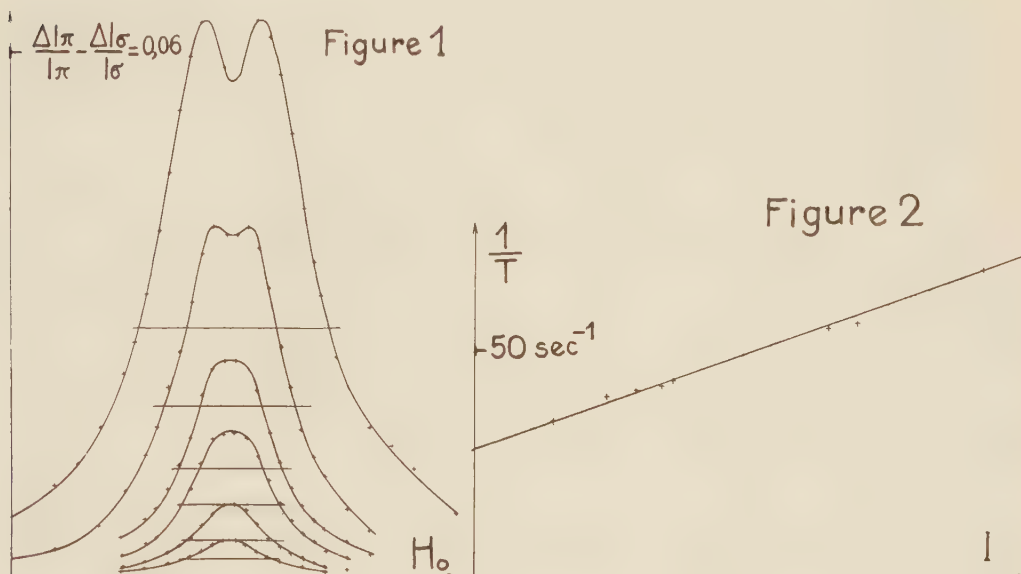
La fréquence de  $H_1$  était de  $10^4$  c/s ; la résonance a été observée pour une valeur de  $H_0$  de 35,6 gauss (connu à 0,5 % près) à l'emplacement prévu (<sup>7</sup>). La figure 1 représente les résonances observées avec divers niveaux de radiofréquence. Elles sont bien représentées par des formules de Majorana-Brossel (<sup>8</sup>) et présentent aux fortes valeurs de  $H_1$  le renversement typique.

Nous avons vérifié (aux fréquences de 5 et 15 kc/s) que le champ résonnant varie linéairement avec la fréquence ; les variations  $\Delta I_\pi$  et  $\Delta I_\sigma$  des intensités  $\pi$  et  $\sigma$  à résonance ont le signe prévu ( $\Delta I_\pi > 0$ ,  $\Delta I_\sigma > 0$ ).

La grandeur des quantités  $\Delta I_\pi/I_\pi$  et  $\Delta I_\sigma/I_\pi$  mesurées correspond à une différence de population entre les niveaux  $m_1 = \pm 1/2$  et  $m_1 = \pm 3/2$  qui est environ la moitié du maximum théorique possible.

La largeur  $\Delta\nu$  des raies observées est très faible. Elle dépend du niveau de radiofréquence  $H_1$ , de la « durée de vie »  $T$  des niveaux  $m_1$  de l'état fondamental et des inhomogénéités  $\Delta H_0$  du champ  $H_0$  sur le volume de la cellule.

La mesure de la largeur  $\Delta\nu$  en fonction de  $H_1$  permet de déterminer la largeur  $\Delta\nu_0$  pour  $H_1$  nul.  $\Delta\nu_0$  est de 22 c/s pour les courbes de la figure 1. Cela correspond à une « durée de vie »  $T$  qui est beaucoup plus longue que le temps de transit d'un atome d'une paroi à l'autre : les collisions contre les parois sont donc sans influence sur le spin nucléaire. Elles ne sont pas une cause importante de désorientation contrairement à ce qui se produit pour les vapeurs alcalines.



Le temps  $T$  est en grande partie déterminé par l'intensité lumineuse  $I$ , comme le montre la figure 2. On voit que  $1/T$  est une fonction linéaire de  $I$  comme on doit s'y attendre :  $T$  est en effet au plus égal au temps moyen qui sépare l'absorption successive de deux photons par le même atome. Aux intensités lumineuses très faibles,  $\Delta\nu_0$  est de l'ordre de 9 c/s et  $\Delta H_0$  entre sans doute pour quelques cycles dans cette valeur. Nous n'avons pas encore identifié avec certitude l'origine de la relaxation.

(<sup>1</sup>) A. KASTLER, *J. Phys. Rad.*, **11**, 1950, p. 255; E. R. ANDREW, *Nuclear Magnetic Resonance*, Cambridge University Press, 1955, p. 63.

(<sup>2</sup>) A. KASTLER, *J. Opt. Soc. Amer.*, **47**, 1957, p. 460 et *Nuovo Cimento*, **6**, 1957, n° 3 del Supplemento, p. 1148; M. ARDITI et T. R. CARVER, *Phys. Rev.*, **109**, 1958, p. 1012; T. SKALINSKI, *Comptes rendus*, **245**, 1957, p. 1908; F. DIAMAND, J. M. LEGENDRE et T. SKALINSKI, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 90; F. HARTMANN, M. RAMBOSSON, J. BROSSEL et A. KASTLER, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 1522.

(<sup>3</sup>) J. BROSSEL, J. MARGERIE et A. KASTLER, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 865; H. G. DEHMELT, *Phys. Rev.*, **105**, 1957, p. 1487; W. E. BELL et A. L. BLOOM, *Phys. Rev.*, **107**, 1957, p. 1559 et **109**, 1958, p. 219; W. FRANZEN et A. G. EMSLIE, *Phys. Rev.*, **108**, 1957, p. 1453.

(<sup>4</sup>) J. MARGERIE, J. BROSSEL et A. KASTLER, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 474.

(<sup>5</sup>) F. BITTER et J. BROSSEL, *Phys. Rev.*, 83, 1952, p. 1051; F. BITTER, R. F. LACEY et B. RICHTER, *Rev. Mod. Phys.*, 23, 1953, p. 174.

(<sup>6</sup>) P. L. SAGALYN, A. C. MELISSINOS et F. BITTER, *Phys. Rev.*, 109, 1958, p. 375.

(<sup>7</sup>) W. G. PROCTOR et F. C. YU, *Phys. Rev.*, 81, 1951, p. 20; J. BLAISE et H. CHANTREL, *J. Phys. Rad.*, 18, 1957, p. 193.

(<sup>8</sup>) J. BROSSEL et F. BITTER, *Phys. Rev.*, 86, 1952, p. 308; J. BROSSEL, *Ann. Phys.*, 7, 1952, p. 622.

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE. — *Résonance des protons du diphénylpicrylhydrazyl à l'état solide*. Note (\*) de M<sup>lle</sup> GINETTE BERTHET et M. RICHARD REIMANN, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons envisagé de soumettre le diphénylpicrylhydrazyl (DPPH)  $(C_6H_5)_2-N-\dot{N}-C_6H_2(NO_2)_3$ , radical libre organique stable, à une double résonance nucléaire et électronique. La résonance électronique ayant été précédemment analysée (<sup>1</sup>), nous avons été conduits à l'étude préliminaire de la résonance des protons de ce solide paramagnétique.

Le paramagnétisme du DPPH est lié à l'existence d'un électron libre dans la molécule. Ce spin électronique crée au niveau des noyaux et, en particulier des protons, des champs magnétiques internes forts d'origine dipolaire qui interagissent avec les spins nucléaires. Il est intéressant de voir si ces champs locaux affectent la position, la largeur et la forme du signal de résonance des protons.

1. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL. — Le spectrographe utilisé, du type autooscillateur, est analogue à celui décrit par R. Gabillard (<sup>2</sup>). L'oscillateur Clapp (*fig. 1*) assure en même temps la détection du signal. L'intérêt de ce spectrographe est qu'il allie à une extrême simplicité dans la réalisation, une bonne sensibilité : nous avons pu observer directement sur l'oscillographe cathodique, après préamplification, le signal de résonance des protons du DPPH (*fig. 2*), à la fréquence de 28,27 MHz avec un rapport signal-bruit satisfaisant.

2. ÉTUDE DU SIGNAL DE RÉSONANCE. — 2.1. *Étude à température ordinaire*. — *a.* Nous notons la forme particulière du signal de résonance des protons du DPPH en poudre à température ordinaire (*fig. 2*). Ce signal est très symétrique, presque triangulaire, avec une très faible contribution des ailes. Nous avons mesuré la largeur de raie à mi-hauteur :  $5,1 \pm 0,2$  Oe, et le second moment, par la méthode d'analyse harmonique du signal de J. Hervé (<sup>3</sup>) :  $14 \pm 2$  Oe<sup>2</sup>. Ces valeurs montrent que le signal ne possède pas une forme classique de Gauss ou de Lorentz.

*b.* Nous avons cherché à déterminer s'il existe un déplacement de la fréquence de résonance des protons du DPPH.



La correction macroscopique due au paramagnétisme statique reste faible à température ordinaire, de l'ordre de  $1/10^\circ$  d'orsted;  $\chi = 3 \cdot 10^{-6}$  par gramme. Si nous introduisons sur l'axe de l'échantillon cylindrique de DPPH, un tube capillaire rempli d'eau, cette correction est la même, au premier ordre et en négligeant le paramagnétisme de l'eau devant celui du DPPH, pour les protons de l'eau et pour ceux du DPPH. Donc, s'il est possible de séparer les deux raies, leur distance mesurera le déplacement dû aux champs créés par l'électron libre. A la précision de cette mesure évaluée au  $1/20^\circ$  de la largeur de raie du DPPH, soit à 0,2 Oe près, les deux signaux se superposent exactement.

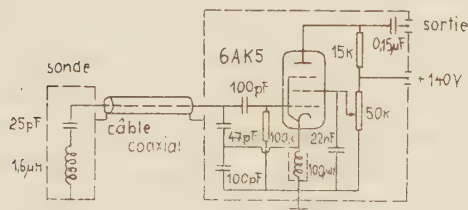


Fig. 1.

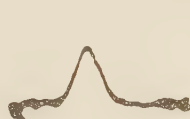


Fig. 2.



Fig. 3.

Fig. 1. — Oscillateur Clapp.

Fig. 2. — Signal de résonance des protons du DPPH à température ordinaire.

Fig. 3. — Signal de résonance des protons du DPPH à 77°K.

Nous n'avons donc trouvé aucun effet d'un ordre de grandeur comparable à celui qui, par exemple, existe pour les protons du fluor dans un sel paramagnétique, le fluorure de manganèse (<sup>4</sup>) ni au « Knight shift » produit dans les métaux (<sup>5</sup>) par les électrons de conduction.

2.2. *Interprétation.* — Nous n'avons pas observé le fort élargissement auquel nous aurions pu nous attendre par suite de l'existence d'un champ électronique fort. Ceci provient de l'existence d'interactions d'échange importantes, liées à l'extrême délocalisation de l'électron dans la substance et créant un rétrécissement d'échange.

La valeur mesurée du second moment est voisine de la valeur déterminée par application de la formule de Van Vleck <sup>(6)</sup> aux protons du benzène solide <sup>(7)</sup>, qui est de l'ordre de 10 Oe<sup>2</sup>. Ceci est normal, étant donné les distances interatomiques dans la molécule de DPPH, si la contribution au second moment des champs d'origine électronique est négligeable.

Au niveau de chaque proton se superpose au champ continu appliqué, la valeur moyenne dans le temps du champ local créé par l'électron. Cette valeur moyenne est bien pratiquement nulle ici, puisque nous n'avons observé ni déplacement du signal de résonance, ni décomposition de celui-ci alors que dans la molécule tous les protons qui résonnent ne sont pas soumis au même champ local.

Celui-ci aurait sur la résonance des protons d'un monocristal, un effet anisotrope. Le signal de la poudre devrait présenter une asymétrie qui n'a pas été observée : ceci confirme encore que la valeur moyenne du champ local créé par l'électron au niveau des protons est très faible.

2.3. *Étude à température de l'azote liquide.* — La figure 3 représente le signal de résonance des protons du DPPH à 77° K. Les figures 2 et 3 correspondent à la même valeur de balayage alternatif du champ continu. Nous notons un élargissement très net du signal qui devient fortement asymétrique avec une bosse vers les champs élevés. Nous avons mesuré, la largeur de raie à mi-hauteur :  $8,6 \pm 0,2$  Oe et le second moment :  $21 \pm 3$  Oe<sup>2</sup>. La distance entre le pic de résonance aigu et la bosse latérale est de 5,5 Oe.

2.4. *Interprétation.* — Dans beaucoup de solides organiques, on note un élargissement <sup>(8)</sup> brusque du signal de résonance à basse température, car des semi-rotations qui, à température ordinaire, rétrécissent la raie sont alors gelées. Le second moment à température ordinaire étant de l'ordre de grandeur prévisible, et non pas notablement plus faible, l'hypothèse des semi-rotations ne nous a pas paru à retenir ici, d'autant plus qu'elle ne rend pas compte de l'asymétrie de la raie à basse température.

Nous émettons l'hypothèse que les champs locaux créés par l'électron, très faibles à température ordinaire, augmentent lorsque la température décroît. Il en résulte une action anisotrope sur la raie de résonance d'un monocristal : élargissement et déplacement. Ceci se traduit sur la poudre par une raie élargie et asymétrique. Nous avons là un effet analogue au « Knight shift » anisotrope dans les métaux <sup>(5)</sup>.

Rappelons aussi que le DPPH utilisé contient du benzène de cristallisation <sup>(4)</sup> et ceci, à toute température, peut influencer sur la forme du signal.

Les résultats obtenus montrent que, pour préciser l'étude précédente, nous devons opérer sur un monocristal et dans un large domaine de température, de la température de l'hélium liquide à la température ordinaire.

(\*) Séance du 17 mars 1958.

(1) G. BERTHET, *Thèse*, 1957, à paraître aux *Annales de Physique*.

(2) R. GABILLARD, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 705.

(3) J. HERVÉ, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1475 et 245, 1957, p. 653.

(4) R. G. SHULMAN et V. JACCARINO, *Phys. Rev.*, 108, 1957, p. 1219.

(5) N. BLOEMBERGEN et T. J. ROWLAND, *Acta Metallurgica*, 1, 1953, p. 731.

(6) J. H. VAN VLECK, *Phys. Rev.*, 74, 1948, p. 1168.

(7) E. R. ANDREW et R. G. EADES, *Proc. Phys. Soc. Lond.*, A 66, 1953, p. 415; *Proc. Roy. Soc.*, A 218, 1953, p. 537.

(8) H. S. GUTOWSKY et G. E. PAKE, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, 162.

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE. — *Un dispositif simple pour l'étude des doubles résonances magnétiques. Application au charbon.* Note de MM. **JEAN-LOUP MOTCHANE**, **EDMOND ERB**, et **JEAN UEBERSFELD**, présentée par M. Francis Perrin.

Un dispositif comprenant une bobine de résonance nucléaire placée dans une cavité résonante a été mis au point pour l'étude des phénomènes de double résonance magnétique. Il a permis d'observer un effet Overhauser dans une poudre de charbon baignée par du benzène.

On sait que dans les expériences de double résonance on excite simultanément les résonances magnétiques, électroniques et nucléaires dans une substance contenant à la fois des spins électroniques et nucléaires susceptibles d'interagir.

Dans l'effet Overhauser, la résonance électronique est saturée et la résonance nucléaire est observée simultanément.

Si l'on s'intéresse à l'effet Overhauser donné par les protons (en présence d'un sel paramagnétique) dans un champ magnétique d'environ 3 000 gauss, il faut appliquer à l'échantillon un champ de radiofréquence d'environ 14 MHz, produit par une bobine, et un champ d'hyperfréquence de 9 000 MHz produit dans une cavité résonnante. Trois solutions expérimentales sont *a priori* possibles :

1° On peut séparer géométriquement la cavité résonnante de la bobine et faire passer rapidement l'échantillon de la cavité, où la résonance électronique a été saturée, dans la bobine où la résonance est observée. Cette solution élégante ne s'applique que lorsque le temps de relaxation nucléaire spin-réseau est suffisamment long pour que la polarisation nucléaire obtenue par saturation des spins électroniques se conserve pendant le transfert de la cavité à la bobine (<sup>1</sup>).

2° On place la bobine autour de la cavité résonnante, qui doit alors être nécessairement très mince pour ne pas constituer un écran pour le champ de radiofréquence.

Ce résultat est obtenu au moyen de cavités en verre métallisé. Ces cavités doivent être de petites dimensions pour pouvoir entrer dans une bobine de résonance nucléaire. Elles ont donc une surtension relativement faible. Elles sont par ailleurs difficiles à réaliser.

Cette méthode est surtout utilisée pour observer la résonance électronique lorsqu'on sature des transitions entre des sous-niveaux nucléaires, c'est-à-dire dans la méthode de double résonance de Feher (<sup>2</sup>).

3° La dernière méthode consiste à placer la bobine à l'intérieur de la cavité, ce qui constitue l'idéal pour l'observation de la résonance nucléaire. Sa mise en œuvre est délicate si l'on veut préserver le coefficient de surtension de la cavité.



Nous avons pu réaliser un tel dispositif en utilisant une cavité résonnant dans le mode  $TE_{011}$ .

Le coefficient de surtension de la cavité est supérieur à 5 000, ce qui permet de produire un champ magnétique d'hyperfréquence de 0,5 gauss d'amplitude, au moyen d'un klystron délivrant une puissance de 100 mW.

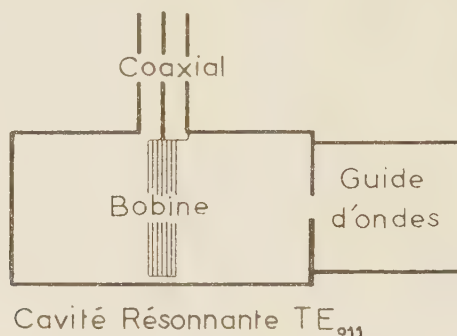


Fig. 1.

Le problème majeur, comme nous l'avons dit, est d'introduire la bobine de résonance nucléaire sans affecter le coefficient de surtension. Ce résultat peut difficilement être obtenu en utilisant des bobines cylindriques à bases circulaires normalement utilisées en résonance nucléaire. Par contre, nous avons pu introduire des bobines rectangulaires au voisinage de l'axe de la cavité sans affecter le coefficient de surtension.

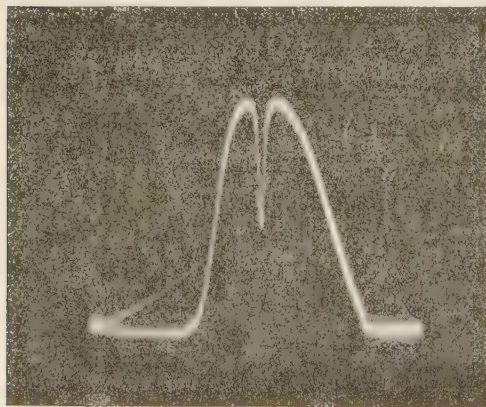


Fig. 2.

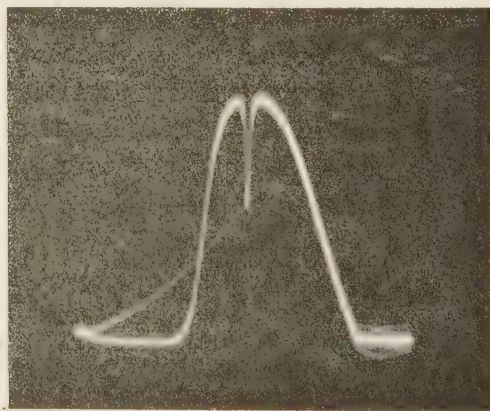


Fig. 3.

En effet, il est possible de réaliser de cette manière la condition d'orthogonalité des conducteurs et des lignes de champ électrique, qui sont des cercles concentriques contenus dans des plans perpendiculaires à l'axe de la cavité. (Mode transverse électrique.)

De plus, la bobine est toute entière voisine de l'axe de la cavité. Elle est donc contenue dans une région de la cavité où le champ électrique est faible et le champ magnétique maximum.

Dans ces conditions, la disposition de la bobine dans la cavité est indiquée sur la figure 1.

Les résonances de la cavité, avec et sans bobine, sont montrées sur les oscillogrammes des figures 2 et 3.

En utilisant des tubes capillaires, il est possible d'introduire des solutions aqueuses dans la bobine placée dans la cavité sans modifier de manière appréciable le coefficient de surtension de la cavité.

Nous avons pu ainsi observer l'effet Overhauser (disparition, puis retournement de la raie de résonance nucléaire) dans une solution d'ions disulfonate <sup>(1)</sup>, en saturant la résonance électronique avec un klystron Varian VA 6343 donnant une puissance moyenne de 140 mW. La résonance nucléaire était détectée à l'aide d'un spectromètre de Watkins qui sera décrit ailleurs.

Dans les mêmes conditions, nous avons observé un effet Overhauser dans du benzène baignant une poudre de charbon. Le signal du proton du benzène est amplifié environ dix fois quand on passe sur la résonance des spins électroniques du charbon. Des études sont en cours et des détails seront publiés prochainement.

Il faut noter également que ce dispositif permet d'observer *simultanément* les résonances électronique et nucléaire en champ élevé.

De plus, en modifiant l'orientation de la bobine, on peut à l'aide de celle-ci moduler en haute fréquence le champ magnétique continu; on accroît ainsi la sensibilité des spectromètres pour résonance électronique; on peut aussi observer le passage rapide.

(<sup>1</sup>) A. ABRAGAM, J. COMBRISSE et I. SOLOMON, *Comptes rendus*, 243, 1957, p. 157.

(<sup>2</sup>) G. FEHER, *Phys. Rev.*, 103, 1956, p. 834.

OPTIQUE CORPUSCULAIRE. — *Propriétés optiques d'un doublet formé de deux lentilles magnétiques à forte convergence*. Note (\*) de M. ALBERT SEPTIER, présentée par M. Louis de Broglie.

1. *Intérêt et but des mesures*. — Un doublet formé de deux lentilles quadrupolaires croisées transforme un faisceau de révolution issu d'un point source réel P situé sur son axe (à distance finie ou infinie) en un faisceau de section elliptique s'appuyant sur deux focales perpendiculaires. L'établissement d'abaques de fonctionnement est possible mais exige de longs calculs numériques, lorsqu'on ne peut plus conserver l'approximation des lentilles faibles.

Au contraire, expérimentalement, le banc d'optique ionique, décrit dans une Note précédente <sup>(1)</sup>, permet de déterminer rapidement les caractéristiques de fonctionnement d'un doublet. Il donne en particulier avec précision le courant d'excitation de chaque lentille nécessaire pour former dans un plan d'abscisse  $z$  donnée l'image d'un point source réel situé sur l'axe en avant du doublet : l'image est constituée par l'une ou l'autre des focales. Cette étude fournit les conditions de stigmatisme : les focales doivent se confondre pour donner une pseudo-image ponctuelle, mais il est impossible avec un doublet d'obtenir dans ces conditions le même grandissement linéaire dans les deux plans de symétrie radiaux OX et OY contenant les directions focales : on a donc dans ce cas équivalence partielle avec une lentille ronde ; (on ne peut avoir équivalence totale qu'avec un objet virtuel immergé dans le champ et des lentilles très fortes).

2. *Les expériences.* — Le doublet étudié est formé de deux lentilles identiques  $Q_1$  et  $Q_2$ , distantes de 50 cm, la longueur mécanique des lentilles est de 15 cm, mais leur longueur efficace  $l$ , déterminée à partir des mesures de champ magnétique, atteint 19,5 cm lorsque le cercle de gorge a un diamètre

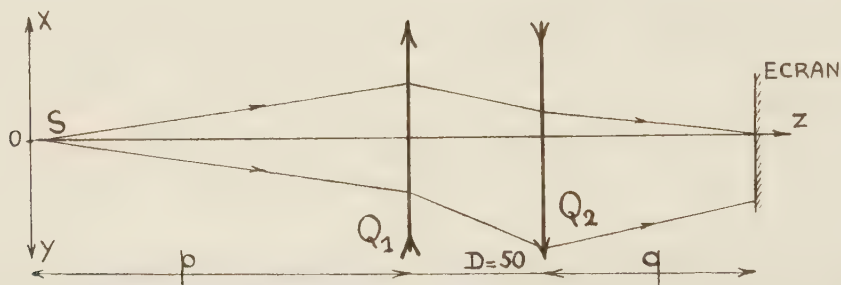


Fig. 1.

de 8 cm. Nous donnerons les caractéristiques du doublet dans deux cas particuliers (point source à l'infini et point source situé à  $p = 164$  cm de  $Q_1$ ) sous la forme suivante : dans un système de coordonnées  $(\beta l)_1^2$  et  $(\beta l)_2^2$  nous traçons les courbes de mise au point dans des plans situés respectivement à  $q = 17, 52, 148$  et  $228$  cm du centre de  $Q_2$  (fig. 1) pour la première focale, puis pour la deuxième focale.

Le facteur  $(\beta l)$  est défini par

$$(\beta l)^2 = \frac{l^2}{a^2} \frac{1}{2} n I \sqrt{\frac{2e}{M\Phi}},$$

où  $M$  est la masse de la particule,  $e$  sa charge,  $\Phi$  le potentiel d'accélération (avec correction éventuelle de relativité),  $I$  le courant d'excitation dans la lentille,  $l$  la longueur efficace et  $a$  le rayon du cercle de gorge.  $(\beta l)_1$  caractérise  $Q_1$  et  $(\beta l)_2$  est relatif à  $Q_2$ . Cette présentation permet de comparer facilement les résultats avec les prévisions de la théorie du premier ordre. Les distances



focales d'une lentille quadrupolaire sont données de façon approchée par les relations

$$f_x = \frac{1}{\beta \sin \beta l} \quad \text{et} \quad f_y = -\frac{1}{\beta \operatorname{sh} \beta l}$$

lorsqu'on s'en tient à l'approximation du modèle rectangulaire.

Les résultats sont portés sur les figures 2 et 3, pour  $p$  infini et  $p = 164$  cm. Le point de croisement des deux courbes correspondant à l'une des valeurs de  $q$  pour chacune des focales fournit les conditions de stigmatisme.

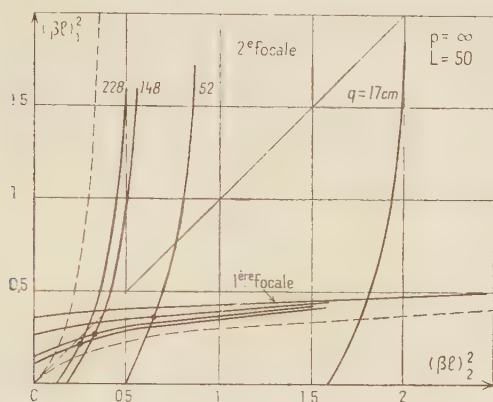


Fig. 2.

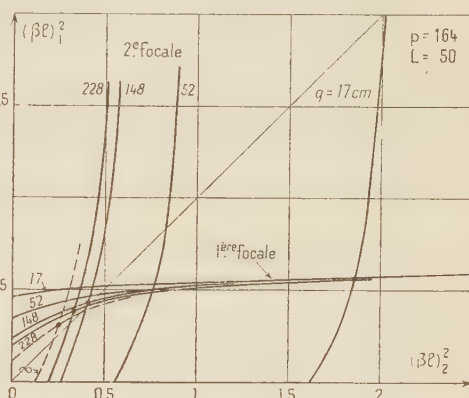


Fig. 3.

Les courbes en pointillé de la figure 2 correspondent à  $q = \infty$ , calculées à l'aide des formules du modèle rectangulaire : elles correspondent au fonctionnement du doublet en système afocal, et délimitent les zones de focales réelles et de focales virtuelles (doublet convergent ou divergent) mais si l'une est réelle, l'autre est virtuelle, et réciproquement. Les courbes de la figure 2 fournissent le point de fonctionnement stigmatique pour  $q = 164$  ce qui permet d'esquisser sur la figure 3 (en pointillé) les courbes correspondant à des faisceaux émergents parallèles dans l'un ou l'autre des plans OX et OY. Il existe maintenant, au voisinage de l'origine une zone où les deux focales sont virtuelles.

Les droites  $(\beta l)_1 = (\beta l)_2$  correspondent dans notre cas au fonctionnement d'un doublet formé de deux lentilles identiques excitées en série.

3. *Comparaison avec les résultats de calculs approchés.* — Si l'on calcule la valeur du coefficient  $\beta$  nécessaire pour obtenir l'image d'un point source S sur l'écran, avec une seule lentille, on arrive aux résultats résumés dans le tableau suivant :

$a = 4$ cm $l = 19,5$ cm	$\beta_{\text{exp}}$ .....	6,5	3,76	3,02	2,36	2,27
	$\beta_r$ .....	6,3	3,66	2,95	2,29	2,21
	$\beta_c$ .....	—	3,75	2,96	2,30	2,23
$a = 6$ cm $l = 20,7$ cm	$\beta_{\text{exp}}$ .....	—	3,62	2,92	2,23	2,17
	$\beta_r$ .....	—	3,55	2,85	2,21	2,13
	$\beta_c$ .....	—	3,59	2,88	2,22	2,31

Les valeurs calculées sont toutes très proches des valeurs expérimentales; le modèle rectangulaire traduit donc avec une bonne approximation les propriétés des lentilles, et la légère amélioration des résultats fournie par le modèle évolué<sup>(2)</sup> ne dépasse pas 1 ou 2 %. L'écart entre  $\beta_r$  et  $\beta_{\text{exp}}$  croît lentement avec  $\beta$  mais ne dépasse pas 3 % pour  $\beta = 6,5 \text{ m}^{-1}$ , c'est-à-dire une distance focale très courte ( $f \neq l$ ). On a toujours  $\beta_{\text{exp}} - \beta_r > 0$ ; le modèle rectangulaire fournit des valeurs un peu trop fortes de la convergence. Si l'on calcule inversement la longueur efficace  $l$  en utilisant les valeurs  $\beta_{\text{exp}}$ , on trouve, pour une lentille seule  $l' \simeq 18,5 \text{ cm} < l = 19,5$ . Les mêmes calculs effectués avec le doublet conduisent à  $l'' \simeq 17,5 < l' < l$ . La précision des résultats fournis par l'approximation rectangulaire décroît donc lorsque le nombre de lentilles augmente. Il faudrait introduire dans les formules simples fournies par ce modèle, une valeur de  $l$  légèrement inférieure à la longueur efficace réelle : 5 % pour une lentille, 10 % pour le doublet.

(\*) Séance du 10 mars 1958.

(1) A. SEPTIER, *Comptes rendus*, 243, 1957, p. 1406.

(2) M. Y. BERNARD, *Comptes rendus*, 240, 1955 p. 1612.

RADIOÉLECTRICITÉ. — *Réflexion d'une onde électromagnétique par une couche d'atmosphère présentant une variation de l'indice de réfraction*. Note de MM. FRANÇOIS DU CASTEL, PIERRE MISME et JEAN VOGÉ, présentée par M. Pierre Lejay.

On se placera dans les hypothèses de la propagation à grande distance des ondes ultracourtes où l'angle d'attaque de la couche est faible ( $\alpha$  de l'ordre de 20 à 50.  $10^{-3}$  rad) et où les variations de l'indice sont petites ( $\Delta n$  de l'ordre de 1 à 10.  $10^{-6}$ ) et ont lieu sur une épaisseur faible ( $h$  de l'ordre de 5 à 20 m).

Dans ces hypothèses on a  $\Delta n \ll 2\alpha^2 \ll 1$ .

Pour une couche infiniment mince, le coefficient de réflexion élémentaire  $dR$ , rapport des amplitudes du champ réfléchi au champ direct est, d'après les formules de Fresnel,  $dR = dn/2\alpha^2$ .

Pour une couche à une altitude  $Z$  d'épaisseur  $h$  suffisamment faible pour que l'angle d'attaque  $\alpha$  puisse être considéré comme constant, on peut écrire

$$(1) \quad R = \int_Z^{Z+h} \frac{g(z)}{2\alpha^2} e^{-j2Kz} dz,$$

avec  $g(z) = (d/dz)n(z)$  gradient de l'indice de réfraction, et  $K = (2\pi/\lambda)\alpha$ .

La formule (1) montre que la fonction  $G(2K) = 2\alpha^2 R$  est la *transformée de Fourier* du gradient de l'indice  $g(z)$  entre  $Z$  et  $Z + h$ .

Ce résultat permet le calcul immédiat du coefficient de réflexion pour toute

couche de forme analytique possédant une transformée de Fourier, par exemple :

Couche d'Epstein :

$$g(z) = \frac{\Delta n}{\operatorname{ch}^2\left(\frac{z}{h}\right)}, \quad |R| = \frac{\Delta n}{2\alpha^2} \frac{Kh}{\operatorname{sh}(Kh)};$$

Couche linéaire :

$$g(z) = \frac{\Delta n}{h} \quad \text{pour } Z \leq z \leq Z+h, \quad |R| = \frac{\Delta n}{2\alpha^2} \frac{\sin(Kh)}{Kh};$$

Couche parabolique :

$$g(z) = \Delta n \left(1 - \frac{z}{h}\right) \quad \text{»} \quad |R| = \frac{\Delta n}{2\alpha^2} \left[ \frac{\sin(Kh)}{Kh} \right]^2;$$

Couche sinusoïdale :

$$g(z) = \Delta n \cos\left(\frac{\pi}{2} \frac{z}{h}\right) \quad \text{»} \quad |R| = \frac{\Delta n}{2\alpha^2} \frac{\cos(Kh)}{1 - (Kh)}.$$

On voit que les lois de variation du coefficient de réflexion peuvent être très différentes dès qu'on n'a plus  $Kh \ll 1$  ou  $\lambda \gg 2\pi h\alpha$ , cas où le coefficient de réflexion se réduit à  $|R_0| = \Delta n / 2\alpha^2$ .

Sous une autre forme, l'intégrale de la formule (1) peut se développer par une intégration par partie

$$R = \frac{1}{2\alpha^2} \left\{ j \frac{g(z)}{2K} + \frac{g'(z)}{(2K)^2} - j \frac{g''(z)}{(2K)^3} + \dots \right\} e^{-2jKz} \Big|_Z^{Z+h},$$

où  $g(z)$ ,  $g'(z)$ ,  $g''(z)$ , ... sont les dérivées successives de  $n(z)$ . Ce développement est valable si la série est convergente et si les dérivées successives ne présentent pas de discontinuités entre  $Z$  et  $Z+h$ .

On peut par exemple considérer le cas où le premier terme est prépondérant, ce qui est réalisé en particulier si l'indice varie quasi linéairement en fonction de l'altitude à l'intérieur de la couche. Le gradient est alors constant, et égal à  $g_0$  sur la hauteur  $h$ , et le coefficient de réflexion dépend du déphasage  $Kh$ ; on a

$$R = \frac{g_0 h}{2\alpha^2} \frac{\sin Kh}{Kh} e^{-j2K\left(Z + \frac{h}{2}\right)}$$

dont le module peut prendre une valeur quelconque entre zéro et  $(g_0/2\alpha^2)(1/K)$ .

Pour  $Kh \ll 1$  ou  $\lambda \gg 2\pi h\alpha$ , on retrouve l'approximation

$$|R_0| = \frac{g_0 h}{2\alpha^2} = \frac{\Delta n}{2\alpha^2}.$$

On peut également considérer le cas où la variation de l'indice en altitude dans la couche de hauteur  $h$  peut se représenter par une succession de segments



de droite de gradient  $g_i$  à des hauteurs successives  $Z + h_i$ . On doit alors considérer séparément chacun des éléments à variation linéaire et sommer les contributions.

Si cette représentation est telle que  $K h_i \ll 1$  c'est-à-dire pour un rapport entre  $h_i$  et  $\lambda$  tel que  $\lambda \gg 2\pi h_i \alpha$ , la contribution de chaque élément fera intervenir le facteur  $g_i h_i$  avec le terme de phase correspondant  $e^{-j2K(Z+2h_i/h)}$ .

Dans le cas général, on peut grouper différemment les contributions des différents segments et faire apparaître les discontinuités de gradient  $\gamma_i = g_i - g_{i-1}$ . Chaque discontinuité fait alors intervenir le facteur  $\gamma_i/2K$  avec le terme de phase  $e^{-j2K(Z+h_i)}$ .

Ces résultats permettent une formulation plus générale du coefficient de réflexion que celle utilisée dans une précédente Note <sup>(1)</sup>.

(1) F. DU CASTEL et P. MISME, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 82.

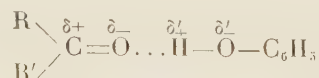
SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Essai d'interprétation de la formation et de la stabilité de la liaison hydrogène au moyen de résultats spectrographiques.*  
Note (\*) de M<sup>lle</sup> **MARIE-MADELEINE BOTTREAU** et M. **JEAN GERBIER**, transmise par M. Jean Cabannes.

On étudie les liaisons hydrogène intermoléculaires, entre molécules identiques ou différentes. Les liaisons s'effectuent entre deux groupements, chacun appartenant à une des molécules couplées. On s'intéresse spécialement à la fréquence de vibration de ces groupements. On essaie d'établir une relation entre ces fréquences et la stabilité de la liaison hydrogène.

*Faits expérimentaux.* — La liaison hydrogène nécessite la présence, dans les molécules couplées de groupements polaires. La fréquence de vibration de ces groupements est inférieure dans les molécules couplées à ce qu'elle est dans les molécules libres.

Dans le cas du phénol (molécules identiques) on trouve trois bandes d'absorption pour le O — H de nombre d'onde 3 607, 3 471 et 3 357 cm<sup>-1</sup> attribuées respectivement au monomère, au dimère et au polymère <sup>(1)</sup>. Ces nombres d'onde ne varient pas quand on dilue cette substance dans CCl<sub>4</sub>.

Dans le cas des complexes « cétone-phénol »



(molécules différentes) on trouve deux fréquences O — H correspondant aux nombres d'onde  $\nu_1$  (O — H libre)  $\nu'_1$  (O — H lié)  $\nu_2$  (C = O libre)  $\nu'_2$  (C = O lié). On ne trouve jamais de bandes d'absorption entre  $\nu_1$  et  $\nu'_1$  d'une part et  $\nu_2$  et  $\nu'_2$

d'autre part (<sup>2</sup>). Il n'existe donc pas d'état intermédiaire entre l'état lié et l'état libre.

Notre but est d'expliquer ce phénomène de « tout ou rien » en montrant comment les fréquences  $\nu'_1/c$  et  $\nu'_2/c$  caractéristiques de l'état lié sont spécialement favorables à un couplage par formation d'une liaison hydrogène stable.

*Essai d'interprétation théorique.* — Nous avons recueilli un certain nombre de résultats expérimentaux relatifs aux liaisons hydrogène entre molécules différentes ou molécules semblables. Ces résultats sont consignés dans les tableaux I et II. Le premier concerne les complexes entre les cétones énumérées et le phénol dont le nombre d'onde caractérisant la vibration O — H à l'état libre est  $\nu_1 = 3\,607\text{ cm}^{-1}$ . Le second donne les différentes bandes d'absorption de la vibration O — H attribuées respectivement au monomère, au dimère et au polymère, pour les substances indiquées prises à l'état pur.

TABLEAU I (nombres d'onde en  $\text{cm}^{-1}$ ).

Cétones.	$\nu'_1$ OH lié.	$\frac{1}{2} \nu'_1$ .	$\nu_2$ C=O libre.	$\nu'_2$ C=O lié.
Acétone.....	3 344	1 672	1 710	1 683
Méthyléthylcétone...	3 380	1 690	1 715	1 698
Diéthylcétone.....	3 401	1 700	1 712	1 698
Butyrone.....	3 413	1 706	1 710	1 698
Acétophénone.....	3 367	1 683	1 683	1 668

TABLEAU II (nombres d'onde en  $\text{cm}^{-1}$ ).

Substances	$\nu_1$ .	$\nu_2$ .	$\nu_3$ .
Phénol.....	3 607	3 471	3 337
<i>n</i> -butanol.....	3 634	3 506	3 338
2-butanol,.....	3 628	3 498	3 384
<i>t</i> -butanol.....	3 612	3 494	3 343

En comparant, dans les différents cas, les valeurs  $\nu'_2$  et  $(1/2)\nu'_1$  on voit qu'elles sont toujours voisines. Ceci nous a suggéré l'interprétation suivante : considérons les courbes de Morse relatives aux deux oscillateurs C = O et O — H à l'état libre (*fig. 1*). Le premier harmonique du C = O se trouve à environ  $200\text{ cm}^{-1}$  du fondamental du O — H. Les molécules sont éloignées l'une de l'autre. Lorsqu'elles se rapprochent par attraction électrostatique du fait de leurs moments polaires, les nombres d'onde  $\nu_1$  et  $\nu_2$  diminuent pour atteindre les valeurs  $\nu'_1$  et  $\nu'_2$ . Quand les dipôles se sont suffisamment rapprochés, la fréquence  $\nu'_1/c$  se trouve voisine du double de la fréquence  $\nu'_2/c$  c'est-à-dire de la fréquence du premier harmonique du groupement C = O (*fig. 2*).

Nous avons donc en présence l'un de l'autre, deux oscillateurs tels que la fréquence fondamentale de l'un soit voisine de la fréquence du premier harmonique de l'autre. Les liaisons assurant la cohésion des masses vibrantes se trouvent donc dans un état électronique particulièrement favorable à un échange

d'énergie. C'est ainsi que se trouve assurée la stabilité de la liaison hydrogène.

La même interprétation est valable dans le cas des couplages homomoléculaires; il apparaît trois fréquences  $\nu_1/c > \nu_2/c > \nu_3/c$  caractérisant, dans le milieu, la présence du monomère, du dimère et du polymère (<sup>3</sup>).

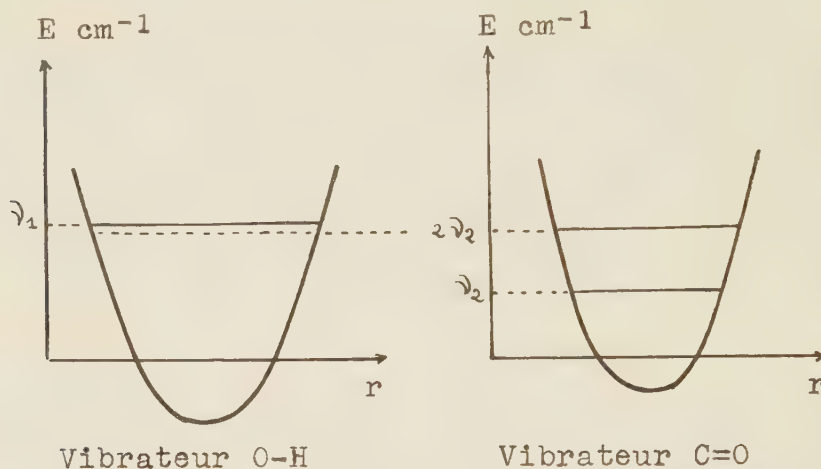


Fig. 1.

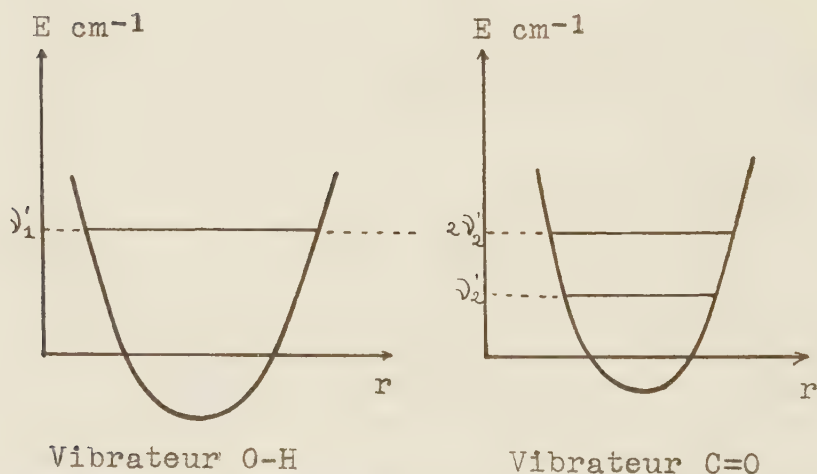


Fig. 2.

Ces fréquences sont toujours sensiblement équidistantes. Ceci peut être interprété de la façon suivante, en considérant le processus de formation d'un dimère : considérons un monomère (caractérisé par la vibration de nombre d'onde  $\nu_1$ ) et une molécule parmi celles d'un polymère (caractérisée par le nombre d'onde  $\nu_3 < \nu_1$ ). D'une manière analogue à la précédente, lorsque le monomère se rapprochera du polymère, il y aura diminution de  $\nu_1$  et augmentation de  $\nu_3$  par suite de la modification des structures électroniques de ces



dipôles, jusqu'au moment où ces nombres d'onde se trouveront tous les deux égaux à  $\nu_2$ ; nous aurons alors un état vibratoire caractérisant un état électronique des dipôles favorable à un couplage des deux molécules par pont hydrogène, et à la formation d'un dimère. Dans celui-ci, chaque groupement O—H vibrera avec la fréquence  $\nu_2/c$  équidistante de  $\nu_1/c$  et  $\nu_3/c$ .

La formation de la liaison hydrogène, assurée électrostatiquement, semble donc conditionnée par la nécessité d'une véritable résonance vibratoire entre les deux oscillateurs couplés qui assurent la liaison.

(\*) Séance du 17 mars 1958.

(<sup>1</sup>) WIDOM, PHILIPPE, HOBBS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, n° 6, 1957, p. 1383-1386.

(<sup>2</sup>) E. GRAY, *Thèse*, Paris, 1948.

(<sup>3</sup>) LESTER, P. KUHN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, n° 10, 1952, p. 2492-2499.

(Laboratoire de Physique moléculaire  
Faculté des Sciences, Poitiers.)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Corrélation  $\beta$ -neutrino pour des noyaux orientés. Cas des neutrons polarisés.* Note (\*) de M. ROGER NATAR, transmise par M. Frédéric Joliot.

Le modèle d'interaction  $\beta$  qui avait été proposé par l'auteur a été utilisé pour effectuer certains calculs simples, comme ceux indiqués dans (<sup>1</sup>) et dans les précédentes Notes I et II (<sup>1</sup>).

Dans (<sup>1</sup>), partant de l'hamiltonien général de Lee et Yang qui *conserve le nombre des leptons* :

$$(1) \quad H = \sum_x (\psi_p^* O_x \psi_n) \{ \psi_e^* O_x (C_x + C'_x \gamma_5) \psi_\nu \} + \text{h. c.} \quad (2)$$

et admettant l'invariance par renversement du temps (T) pour  $H(C_x, C'_x$  réels à un facteur commun près), nous avons déduit les relations

$$(2) \quad C'_T = -C_T, \quad C'_S = -C_S, \quad C'_A = C_A, \quad C'_V = C_V$$

désignées précédemment par (4-III) :

a. de l'asymétrie maxima mesurée dans l'expérience de C. S. Wu et al. (<sup>3</sup>) et de la condition de Fierz  $F_2 = 0$  imposée par la forme expérimentale des spectres permis  $\Delta J = 1$ , non (Gamow-Teller purs);

b. de la condition de Fierz  $F_4 = 0$  pour les spectres permis  $\Delta J = 0$ , non (Fermi + Gamow-Teller), et de la condition de Mahmoud-Konopinski  $K = 0$  pour les spectres  $\Delta J = 0$  ou 1, oui

(a) donnait :  $C'_T = -C_T$ ,  $C'_A = C_A$ , et (b) :  $C'_S = -C_S$ ,  $C'_V = C_V$ .

Alors, seule la composante « gauche »  $(1 + \gamma_5) \psi_e$  figure dans  $H$  et il en

résulte, comme on l'a indiqué dans <sup>(1)</sup> et <sup>(4)</sup> que le spin des électrons  $\beta$  est « longitudinal », avec un taux de polarisation [désigné par  $\rho$  dans <sup>(3)</sup>] :

$$(3) \quad P = \pm \frac{\rho}{c} \quad \text{pour } \beta^{\pm} \quad (\text{spin dans la direction du mouvement de } \beta^+).$$

Ce résultat semblait infirmé par certaines expériences en juin 1957, ce qui aurait impliqué la non-invariance de T par H <sup>(4)</sup>. Mais il a été reconnu ensuite que ces résultats étaient inexacts, et tous les résultats expérimentaux se sont trouvés en accord avec (3) [cf. <sup>(5)</sup>, <sup>(6)</sup>]. *Le résultat (3) à lui seul suffit alors à établir (2) quand on part de l'hamiltonien (1)*, comme cela est démontré dans <sup>(7)</sup>. Notamment, *l'hypothèse d'invariance par T est inutile* [cf. <sup>(8)</sup>, <sup>(9)</sup>] (2) est équivalent à la théorie du neutrino asymétrique (« à deux composantes ») dans les cas suivants :

1° H ne contient que S, T, P; le neutrino (associé à l'émission  $\beta^+$ ) est alors *droit*;

2° H ne contient que V, A, le neutrino est alors *gauche*.

Ce modèle (2) a été aussi proposé et discuté dans <sup>(10)</sup>. Il conduit à des calculs très simples, suivant la méthode de <sup>(1)</sup>, quand on néglige l'action coulombienne du noyau final sur l'électron  $\beta$ .

Supposons que des noyaux soient *tous orientés* dans la direction de OZ de vecteur unité  $\vec{j}$  :  $M \equiv J_z = J$  initial. L'électron est émis dans la direction Oz de vecteur unité  $\vec{e}$  faisant l'angle  $\Theta$  avec OZ, l'antineutrino (pour  $\beta^-$ ) dans la direction de vecteur unité  $\vec{\nu}$ . Prenant ZOz pour plan xOz,  $\vec{\nu}$  peut être défini par les angles polaires  $\theta, \varphi$  dans Oxyz.

Le calcul des éléments de matrice nucléaires de Gamow-Teller  $\int \vec{\sigma}$  est simplifié par  $M = J$  dans les axes OXYZ déduits de Oxyz par la rotation  $\Theta$  autour de Oy;  $\vec{\sigma}$  étant un opérateur vectoriel

$$\begin{aligned} \int \sigma_x &= \left( \int \sigma_x \right) \cos \Theta + \left( \int \sigma_z \right) \sin \Theta, & \int \sigma_y &= \int \sigma_y \\ \int \sigma_z &= - \left( \int \sigma_x \right) \sin \Theta + \left( \int \sigma_z \right) \cos \Theta, \end{aligned}$$

qu'on substitue dans les expressions utilisées dans <sup>(1)</sup>.

On obtient les nombres d'électrons émis, d'énergie W à  $W + dW$ , dans l'angle solide  $d\Omega_e$  autour de  $\vec{e}$ , associés à des antineutrinos dans  $d\Omega_\nu$  autour de  $\vec{\nu}$  :

$$\begin{aligned} N_{\Downarrow} (W, \Theta, \theta\varphi) dW d\Omega_e d\Omega_\nu & \text{ avec spin opposé à } \vec{e} \quad (11), \\ N_{\Uparrow} (W, \Theta, \theta\varphi) dW d\Omega_e d\Omega_\nu & \quad \text{ » dans le sens de } \vec{e}, \\ N_{\Downarrow} &= \frac{W p q^2}{(2\pi)^5} \frac{W + p}{W} (S + D), & N_{\Uparrow} &= \frac{W p q^2}{(2\pi)^5} \frac{W - p}{W} (S - D), \end{aligned}$$

d'où

$$(4) \quad \begin{cases} N_{\downarrow} - N_{\uparrow} = \frac{Wpq^2}{(2\pi)^5} \left( S + \frac{p}{W} D \right), \\ N_{\downarrow} - N_{\uparrow} = \frac{Wpq^2}{(2\pi)^5} \left( \frac{p}{W} S + D \right) \end{cases}$$

pour  $\beta^-$ , S et D ayant des valeurs différentes pour les transitions  $\Delta J=1$ , non et  $\Delta J=0$ , non. Pour  $\beta^+$ , changer W en  $-W$  (sauf dans  $Wpq^2$ ),  $\vec{e}$  en  $-\vec{e}$ .

*Transition Gamow-Teller*  $J \rightarrow J-1$  (cas de  $^{60}\text{Co}$ ). —  $M'=J'=J-1$ , obtenu par  $\int \sigma_x - i\sigma_y$  est le seul état final possible :

$$(5) \quad \begin{cases} S_- = \left| \int \vec{\sigma} \cdot \vec{e} \right|^2 (|C_A|^2 - |C_T|^2 + (|C_A|^2 - |C_T|^2) \vec{e} \cdot \vec{j}), \\ D_- = \left| \int \vec{\sigma} \cdot \vec{e} \right|^2 (|C_T|^2 - |C_A|^2) (\vec{e} \cdot \vec{j}) (\vec{e} \cdot \vec{j}) - (|C_T|^2 + |C_A|^2) \vec{e} \cdot \vec{j}. \end{cases}$$

La sommation sur  $d\Omega_v$  conduit bien, pour  $N \equiv N_{\downarrow} + N_{\uparrow}$  à la loi observée dans (3), avec l'asymétrie maxima :

$N \rightarrow 1 - (P/W) \vec{e} \cdot \vec{j}$ . Celle sur  $d\Omega_e$  (noyaux non orientés) donne le résultat (3) pour  $P = (N_{\uparrow} - N_{\downarrow})/N$ , et comme dans (4), la loi de corrélation  $\beta - v$  de (12) pour N, la valeur moyenne de  $(\vec{v} \cdot \vec{j})(\vec{e} \cdot \vec{j})$  étant  $1/3 (\vec{v} \cdot \vec{e})$ .

(\*) Séance du 17 mars 1958.

(1) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1187, faisant partie d'une suite de Notes déjà désignées précédemment par (I), (II), (III), (IV); *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 884, 1031, 1187 et 1917.

(2)  $\sum_x$  est relative aux cinq invariants S, V, T, A, (P), P n'intervenant pas pratiquement dans la désintégration  $\beta$  des noyaux. Les  $C_x, C'_x$  sont les  $G_x, G'_x$  des Notes précédentes (1).

(3) C. S. WU, E. AMBLER, R. W. HAYWARD, D. D. HOPPE et R. P. HUDSON, *Phys. Rev.*, 105, 1957, p. 1413.

(4) R. NATAF, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 3144.

(5) Communications à la Conférence de Rehovoth (septembre 1957).

(6) H. LANGEVIN, JOLIOT et N. MARTY, *Comptes rendus*, 243, 1957, p. 670.

(7) VINH-MAU, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 713.

(8) R. NATAF, Communication à la conférence de Padoue-Venise (septembre 1957).

(9) R. NATAF, Communication au Colloque Nucléaire de la Société de Physique (Novembre 1957) à paraître au *Journal de Physique*.

(10) P. E. CAVANAGH, C. F. COLEMAN, B. W. RIDLEY et J. F. TURNER, *Nucl. Phys.*, 5, n° 1, 1958, p. 11.

(11) La désignation était  $P^- dW d\Omega_v$  et  $P^+ dW d\Omega_v$  dans (1).

(12) S. R. DE GROOT et H. A. TOLHOER, *Physica*, 16, 1950, p. 457.



PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Transition rapide  $E_2$  dans le  $^{224}\text{Ra}$ .*

Note (\*) de M. HAMLET VARTAPETIAN, présentée par M. Frédéric Joliot.

La période du rayonnement  $E_2$  de 84 keV est  $T_{1/2} = (8,4 \pm 0,7) 10^{-10}$  s, soit un  $B(E_2)/e^2 = (0,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-48} \text{ cm}^4$ . On en déduit, dans l'hypothèse du couplage fort, le moment quadrupolaire intrinsèque du noyau de  $^{224}\text{Ra}$  :  $Q_0 = (6 \pm 0,5) \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ .

Dans une Note précédente (1) nous avons donné la période du premier niveau de rotation de 67,8 keV du  $^{226}\text{Ra}$ . Le noyau de  $^{224}\text{Ra}$ , qui diffère par simplement deux neutrons de celui de  $^{226}\text{Ra}$  doit avoir des caractéristiques assez semblables. Néanmoins comme le prouve la comparaison des rapports des énergies des niveaux de rotation (2+ et 4+) :

$$\frac{E(4+)}{E(2+)}^{224}\text{Ra} < \frac{E(4+)}{E(2+)}^{226}\text{Ra} < 3,3,$$

on doit s'attendre à obtenir pour le noyau de  $^{224}\text{Ra}$  une déformation et un moment quadrupolaire plus faible que pour le  $^{226}\text{Ra}$ . La vie moyenne du rayonnement  $E_2$  de 84 keV doit être supérieure à celle du rayonnement  $E_2$  de 67,8 keV du  $^{226}\text{Ra}$ .

Les résultats des expériences de corrélations angulaires  $\alpha$ - $\gamma$ (84 keV) (2), (3) présentent avec celles effectuées dans l'Io une grande analogie. La corrélation  $\alpha$ - $\gamma$ (84 keV) dans le RdTh, est perturbée par les interactions quadrupolaires avec les champs électriques existant au voisinage des noyaux de  $^{224}\text{Ra}$ .

*Mesure de la période du niveau de 84 keV.* — Le RdTh ( $^{228}\text{Th}$ ) de période 1,9 an donne par émission  $\alpha$  le ThX ( $^{224}\text{Ra}$ ) de période 3,6 j qui donne à son tour le Tn et le dépôt actif du thorium. La croissance des dérivés est rapide et ceux-ci sont gênants, car le rayonnement étudié de 84 keV peut être confondu avec les rayonnements  $X_k$  des descendants. La mesure doit être effectuée aussi rapidement que possible après l'extraction du RdTh (dans notre cas, 2 h après).

Le montage de coïncidences rapides et de discrimination d'énergie est le même que celui utilisé précédemment (1).

On compare la courbe de résolution  $\alpha - \gamma$  (84 keV) avec celle tracée dans les mêmes conditions en prenant les coïncidences  $\beta - \gamma$  (compton du  $\gamma$ , 411 keV) dans  $^{198}\text{Au}$  (voir la figure).

On obtient un déplacement du centre de gravité des deux courbes de  $T_{1/2} = (12 \pm 1) \cdot 10^{-10}$  s. La période du niveau de 84 keV est  $T_{1/2} = (8,4 \pm 0,7) 10^{-10}$  s.

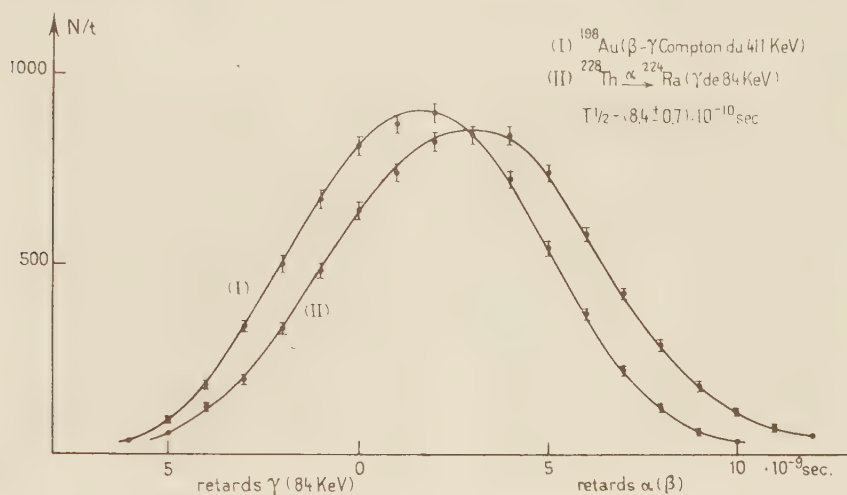
*Résultats.* — Les tables de Rose donnent pour le coefficient de conversion total (L + M) du rayonnement  $E_2$  de 84 keV la valeur  $\alpha_{L+M} = 21,5$ .

La probabilité réduite de transition sera

$$\frac{B(E_2)}{e^2} = \frac{1}{T_{1/2}(1 + \alpha)} \frac{75}{4\pi} \frac{\hbar}{e^2} \left( \frac{\hbar c}{E} \right)^5,$$

où  $E$  est l'énergie de la transition  $\gamma$  et  $e$  la charge de l'électron. On obtient  $B(E_2)/e_2 = (0,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-48} \text{ cm}^4$ .

En admettant encore valable la formule donnée par Bohr et Mottelson (\*). On peut calculer le moment quadrupolaire intrinsèque  $Q_0$ . Cette formule s'écrit dans le cas du premier niveau de rotation  $(2+)$   $Q_0^2 = [B(E_2)/e^2] 16\pi$ .



On trouve  $Q_0 = (6 \pm 0,5) \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$  soit une déformation  $\beta \simeq 0,17$ .

Comme on pouvait s'y attendre, la déformation du noyau de  $^{224}\text{Ra}$  est inférieure à celle du noyau de  $^{226}\text{Ra}$ , où nous avons trouvé un moment quadrupolaire intrinsèque  $Q_0 = (7,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$  et une déformation  $\beta = 0,2$ .

(\*) Séance du 10 mars 1958.

(1) H. VARTAPETIAN et R. FOUCHER, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 939.

(2) BELING, FELD et HALPERN, *Phys. Rev.*, 84, 1951, p. 155.

(3) J. BATTEY, L. MADANSKY et F. RASETTI, *Phys. Rev.*, 89, 1953, p. 182.

(4) BOHR et MOTTELSON, *Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat. Fys. Medd.*, 27, n° 16, 1953.

(Laboratoire de Physique nucléaire,  
Orsay, Seine et Oise).

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Réalisation d'émulsions photographiques « nucléaires » à partir d'argent colloïdal.* Note de MM. MAX MORAND, JEAN COLOMER et M<sup>lle</sup> CHRISTIANE SCHÖBEL, présentée par M. Eugène Darmois.

Premiers résultats relatifs à la préparation d'émulsions nucléaires par bromuration d'argent colloïdal et sensibilisation des cristaux.

Bien que les progrès dans l'amélioration des plaques photographiques

« nucléaires » aient été remarquables durant ces dernières années, on n'a pratiquement pas modifié la technique de fabrication des émulsions, qui utilise la méthode dite du « double jet ». Dans ce cas, il y a formation d'un précipité, phénomène chimique susceptible d'évolution et dont la reproductibilité est assez délicate étant donné la variabilité des facteurs en jeu dans la réaction. Nous avons cherché à mettre au point un processus plus simple et dont la reproductibilité soit plus sûre.



Fig. 1. — Argent colloïdal. ( $\times 38\,000$ .)

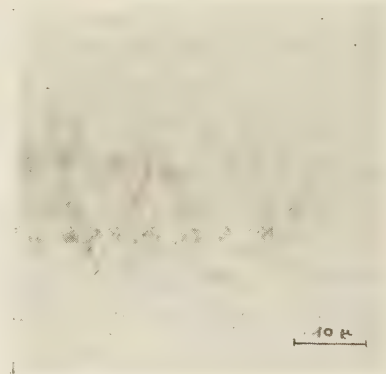


Fig. 2. — Traces  $\alpha$ . ( $\times 1\,000$ .)

Notre point de départ est une suspension aqueuse d'argent colloïdal. La photographie 1, prise au microscope électronique, montre l'aspect des micelles : la suspension colloïdale a été fortement diluée lors de la préparation de l'échantillon destiné à être observé. Les grains ont un diamètre moyen de l'ordre de  $50\text{ \AA}$  : la dispersion des diamètres étant de  $30$  à  $300\text{ \AA}$  environ.

Une suspension d'argent colloïdal aussi concentrée que possible est versée dans une solution de gélatine spéciale, dans des proportions convenables : le mélange est alors coulé sur des plaques de verre préalablement recouvertes d'un mince substratum de gélatine. Le séchage s'effectue dans une enceinte fermée sous un courant lent et indirect d'air sec et dépoussiéré. Les plaques ainsi obtenues ont un aspect brun foncé.

Le second stade de notre préparation consiste en la bromuration des grains dispersés dans la gélatine. Nous plongeons les plaques obtenues dans un bain bromurant contenant du  $\text{Br K}$  en présence d'un agent oxydant. Ce dernier enlève un électron à l'argent métal  $\text{Ag}$  et le transforme en ion  $\text{Ag}^+$



qui réagit facilement sur l'ion négatif  $\text{Br}^-$  présent dans le bain, pour donner du  $\text{BrAg}$ . La bromuration est relativement lente; la durée de cette opération dépend naturellement de l'épaisseur des plaques : pour des couches



de 100  $\mu$  environ, nous avons réalisé d'excellentes bromurations en trois jours à 18° C. La réaction est terminée quand les plaques vierges ne présentent plus aucun grain après fixage. Un lavage soigné est nécessaire pour éliminer les produits solubles de la réaction de bromuration. Les émulsions sont ensuite mises à sécher : les plaques ainsi obtenues sont assez peu sensibles.

Nous avons réussi à faire une sensibilisation chimique des cristaux de BrAg, ce qui nous a permis d'enregistrer des traces de particules  $\alpha$  émises par une source de polonium. Le développement a été effectué en utilisant l'I. D. 19 comme révélateur. La photographie 2 montre des traces  $\alpha$  enregistrées par une de nos émulsions. On notera surtout la finesse des grains développés, nettement plus petits que ceux des plaques commerciales. La détermination précise du diamètre de ces grains est assez difficile, étant donné leur petitesse, et les phénomènes de diffraction. Ceux-ci sont la cause du flou existant sur la photographie.

L'intérêt de notre méthode paraît résider dans les avantages suivants :

— la coulée des plaques d'argent colloïdal s'effectue sans inconvénient à la lumière;

— la plaque peut n'être rendue apte à l'utilisation qu'au moment voulu, ce qui évite l'enregistrement de traces parasites;

— les grains obtenus après développement sont très nombreux et très fins, ce qui devrait permettre une meilleure discrimination des traces.

Nous poursuivons actuellement ces recherches en étudiant en particulier les facteurs de sensibilisation.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Fréquence de valence  $\nu_{C=O}$  de la cyclopentadécanone à l'état gazeux et à l'état dissous.* Note (\*) de M<sup>lle</sup> MARIE-LOUISE JOSIEN, M. JEAN LASCOMBE, et M<sup>lle</sup> COLETTE CASTINEL, présentée par M. Paul Pascal.

Les fréquences d'absorption  $\nu_{C=O}$  de la cyclopentadécanone ont été déterminées à l'état gazeux et à l'état dissous. Ces mesures ont été faites sur un échantillon que M. Naves nous a envoyé, au moyen d'un spectromètre infrarouge « Perkin-Elmer, modèle 12 C », muni d'un prisme de fluorure de calcium.

Dans le tableau ci-dessous sont portées les fréquences mesurées, ainsi que la différence  $\Delta\nu = \nu_{\text{gaz}} - \nu_{\text{solution}}$ . A titre de comparaison, les valeurs correspondantes pour l'acétone, la dipropylcétone et la cyclohexanone ont été rappelées.

	$\nu_{\text{gaz}}$	$\nu_{\text{solution}}$	$\Delta\nu$
Acétone (1) . . . . .	1 738	1 719	19
Dipropylcétone (1) . . . . .	1 727	1 717	10
Cyclohexanone (2) . . . . .	1 734	1 717	17
Cyclopentadécanone . . . . .	1 723	1 714 (3)	9

On a déjà remarqué que, pour l'acétone et la cyclohexanone, les fréquences  $\nu_{\text{C=O}}$  et les différences  $\nu_{\text{gaz}} - \nu_{\text{sol}}$  sont voisines <sup>(2)</sup>. Si l'on compare la cyclopentadécanone à la cyclohexanone, on observe que la fréquence  $\nu_{\text{gaz}}$  est abaissée d'une dizaine de  $\text{cm}^{-1}$  et que l'effet du solvant, mesuré par la différence  $\nu_{\text{gaz}} - \nu_{\text{sol}}$ , devient deux fois plus petit. Le tableau rappelle qu'il en est de même pour la dipropylcétone par rapport à l'acétone <sup>(1)</sup>.

Dans un travail récent <sup>(1)</sup>, nous avons remarqué que, pour les cétones aliphatiques symétriques, à chaîne non ramifiée, les fréquences  $\nu_{\text{gaz}}$  et les différences  $\nu_{\text{gaz}} - \nu_{\text{sol}}$  sont inférieures à celles de l'acétone et ont une valeur minimum pour la dipropylcétone. Nous avons interprété ce phénomène par l'hypothèse d'un enveloppement du groupement  $\text{C=O}$  par les chaînes aliphatiques. Cette structure privilégiée perturberait la fréquence du vibreur  $\text{C=O}$  et le soustrairait partiellement à l'action des solvants. L'enveloppement serait maximum pour la dipropylcétone comme le suggèrent les modèles de Stuart.

Le parallélisme des résultats obtenus pour l'acétone et la dipropylcétone d'une part, pour la cyclohexanone et la cyclopentadécanone d'autre part, suggère d'étendre à cette dernière cyclanone l'hypothèse d'une interaction du groupement  $\text{C=O}$  et des hydrogènes méthyléniques. En effet, pour la cyclohexanone, l'état de la liaison  $\text{C=O}$  est très voisin de celui d'une cétone aliphatique, le cycle à six atomes de carbone ne présentant aucune tension. De plus, le vibreur  $\text{C=O}$  est orienté vers l'extérieur du cycle <sup>(4)</sup> et la différence  $\nu_{\text{gaz}} - \nu_{\text{sol}}$  est la même que celle observée pour l'acétone. Dans le cas de la cyclopentadécanone, le cycle ne présente pas non plus de tension susceptible de justifier l'abaissement de la fréquence  $\nu_{\text{gaz}}$  et la diminution de l'effet du solvant par la variation des propriétés électriques ou mécaniques du vibreur. Par contre, les modèles de Stuart montrent que pour cette cyclanone, le vibreur  $\text{C=O}$  peut revenir vers l'intérieur du cycle sans provoquer de tension particulière. Une telle structure privilégiée, analogue à celle admise pour la dipropylcétone, rendrait compte à la fois de l'abaissement de la fréquence  $\nu_{\text{gaz}}$  dû aux interactions électrostatiques entre le groupement  $\text{C=O}$  et les hydrogènes méthyléniques et de la diminution de l'effet du solvant.

Le cas de la cyclopentadécanone est à opposer à celui des cyclanones comportant, 7, 8, 9 ou 10 atomes de carbone <sup>(2)</sup>. Pour ces dernières, la taille des cycles est trop petite pour permettre au groupement  $\text{C=O}$  de pénétrer à l'intérieur et la différence  $\nu_{\text{gaz}} - \nu_{\text{sol}}$  reste supérieure ou égale à  $15 \text{ cm}^{-1}$ .

(\*) Séance du 17 mars 1958.

<sup>(1)</sup> J. LASCOMBE, P. GRANGE et M. L. JOSIEN, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 773.

<sup>(2)</sup> C. CASTINEL, G. CHIURDOGLU, M. L. JOSIEN, J. LASCOMBE et E. VANLANDUYT, *Bull. Soc. Chim.* (sous presse).

<sup>(3)</sup> Cette valeur est en bon accord avec celle publiée par T. BÜRER et H. H. GÜNTARD, *Helv. Chim. Acta*, 39, 1956, p. 356.

<sup>(4)</sup> C. ROMERS, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 75, 1956, p. 956.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la dessiccation des charbons activés à diverses températures.* Note (\*) de M<sup>lles</sup> **PAULETTE BERTHIER**, **LÉA KERLAN** et **M. CLÉMENT COURTY**, présentée par M. Pierre Chevenard.

Les séchages de charbons humides, chauffés à température croissant « asymptotiquement » montrent qu'il faut nettement dépasser 110°C pour éviter le palier trompeur de poids minimum constant, qui ne signifie nullement que le charbon est séché, et précisent comment l'élévation de température conditionne le changement de courbure du diagramme de dessiccation, s'acheminant vers le palier.

Les charbons de coques de noix de coco activés à la vapeur d'eau et au gaz carbonique, préalablement humidifiés jusqu'à poids constant par voie statique au degré hygrométrique 90, peuvent être desséchés à température constante [110° par exemple (1)] ou à température croissante depuis la température ambiante jusqu'à un degré naturellement inférieur à leur température d'inflammation.

Grâce à la thermobalance de P. Chevenard, il nous a été possible d'étudier les pertes de poids subies par un charbon ainsi humidifié en élevant asymptotiquement la température du four d'une vingtaine de degrés, ou de 80°, à la première heure, jusqu'à atteinte d'une température maximum bien déterminée, et de mettre en évidence sur le diagramme de pesées continues les points intéressants déjà signalés dans la précédente Note de deux d'entre nous (1), où nous avons maintenu le charbon à température constante (110° C) jusqu'à poids également constant.

Nous avons constaté une difficulté grandissante pour éliminer l'eau restante au fur et à mesure que le poids diminuait. Or, à température constante, il arrivait un moment où l'énergie calorifique apportée par unité de temps, en raison des pertes inévitables, ne pouvait plus vaincre l'énergie de « rétention » de l'eau, et le diagramme donnait alors un palier indiquant qu'on chauffait en pure perte.

Dans les présentes expériences, l'énergie calorifique horaire étant lentement croissante on pouvait espérer obtenir une perte de poids allant jusqu'à la dessiccation complète si, toutefois, cette augmentation d'énergie horaire apportée dépassait à chaque instant l'augmentation d'énergie de rétention de l'eau que l'expérience nous avait montrée. Ces espérances ont été partiellement couronnées de succès puisque, en chauffant graduellement jusqu'à la température de 170°,2, où un palier semblait s'amorcer, nous avons constaté, qu'en fait, ce n'en était pas un, mais une décroissance plus lente du poids, et le palier réel n'était pas encore atteint aux environs de la température d'inflammation après 3 h de chauffe.

Néanmoins, nos mesures ont révélé qu'un palier, de même nature que celui qu'on obtient en chauffant à température constante (110° par



exemple), était atteint aux températures de 60, 85, 105°, mais déjà à 126° on avait, comme à 170°, une très lente perte de poids mais pas de palier.

La température 110° se justifie donc pour une comparaison de charbons entre eux puisque un palier net apparaît, mais il ne signifie pas que la dessiccation est terminée.

La courbe décroissante des poids tendant donc vers un palier ou un pseudo-palier présente toujours, de toute manière, un point d'inflexion et il nous a semblé intéressant, pour des raisons qui se confirment graduellement dans nos présentes recherches, de voir dans quelles conditions se manifestait ce point.

Le tableau suivant donne le résultat de ces mesures.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
$\Delta\theta_1$ .	$\Delta\theta_2$ .	$\theta_0$ .	$\Delta t$ .	$\Delta t'$ .	$\theta'$ .	$\Delta P$ .	$\Delta P'$ .	$\frac{\Delta P'}{\Delta P}$ .	$\theta_m$ .	$\Delta t''$ .
19,8	11,8	59,8	5 <sup>h</sup> 45 <sup>m</sup>	4 <sup>h</sup> 30	56,8	46,84	34,80	0,74	61	8 <sup>h</sup> 30
38,6	10,8	85,1	4	2 30	72	48,15	36,00	0,75	240	7
50,9	28,3	104,5	2	1 30	92,4	48,15	39,25	0,81	121,8	3 15
68	38,5	126	1,20	1	105,2	47,49	38,22	0,80	164	3
94	50,8	136,5	1 12	0 56	118,5	46,84	39,62	0,84	194,2	2 45
121,4	68,5	150	1 03	0 52	132,8	48,15	41,67	0,86	240,8	2 45
156,1	76,9	165,6	0 52	0 40	135,1	47,50	39,85	0,84	288,8	2 45
180,7	86	170,2	0 45	0 39	153,5	50,15	45,20	0,90	330,2	3

Dans les deux premières colonnes figurent les élévations de température  $\Delta\theta_1$  et  $\Delta\theta_2$  en degrés pendant la première, puis la seconde heure de chauffage; dans la troisième la température  $\theta$  du palier (ou pseudo-palier); dans la quatrième et la cinquième les temps  $\Delta t$  et  $\Delta t'$  écoulés depuis le début du chauffage jusqu'à atteinte du palier et du point d'inflexion; dans la sixième figure la température  $\theta'$  correspondant au point d'inflexion; dans la septième et la huitième les pertes (pour-cent) de poids du charbon humide  $\Delta P$  et  $\Delta P'$  respectivement au palier et au point d'inflexion rapportées au poids de charbon desséché et dans la neuvième le rapport de  $\Delta P'$  à  $\Delta P$  montrant à partir de quelle teneur en eau la dessiccation du charbon s'achemine délibérément vers le palier. Les valeurs de ce rapport laissent entrevoir la possibilité d'établir une montée de température telle que le palier significatif serait atteint sans que le diagramme change de courbure.

Nous avons fait figurer dans la dixième colonne la température  $\theta_m$  que la montée asymptotique a atteinte en fin de chauffe et dans la onzième les temps  $\Delta t''$  nécessaires pour cela depuis le début du chauffage.

On remarquera, toutefois, que la grosse partie de l'eau fixée par le charbon s'enlève facilement puisque, à 59°,8, on libère 46,84 % et à 170°,2 pas plus de 50,15 %.

(\*) Séance du 17 mars 1958.

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, 265, 1957, p. 529.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur le mécanisme de la fragilisation des solutions solides aluminium-zinc et aluminium-zinc-magnésium*. Note (\*) de MM. **PIERRE GOBIN** et **JEAN MONTUELLE**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les solutions solides Al-Zn et Al-Zn-Mg présentent à la température ambiante et en l'absence de toute corrosion un affaiblissement important de leur cohésion intergranulaire (<sup>1</sup>).

Nous nous proposons, dans cette Note, d'étudier le mécanisme de cette fragilisation. Perryman et Blade (<sup>2</sup>) ont attribué cette décohésion intergranulaire à la précipitation d'une seconde phase dans les joints de grains, tandis que J. Herenguel (<sup>3</sup>) n'observe pas cette précipitation au cours de la décohésion. Nous avons constaté, sur une éprouvette soumise à une contrainte statique, que l'amorce d'une fissure intercristalline progresse par le rassemblement de cavités isolées se produisant loin de la fracture; cette observation nous incite à penser que la fragilité est due à la germination aux joints de cavités résultant de la condensation de lacunes. Des observations semblables ont déjà été faites dans le cas des laitons  $\alpha$  par Greenwood (<sup>4</sup>).

Dans les solutions solides d'aluminium-zinc, il est facile de provoquer par évaporation du zinc, sous vide et à température convenable, un excès de lacunes associées à l'effet Kirkendall; on peut alors étudier par la micrographie la localisation des cavités dues à la condensation des lacunes et l'effet sur ce phénomène de divers éléments d'addition introduits dans la solution solide.

Dans ce but, nous avons préparé à partir de métaux purs (99,99 %) un alliage Al-Zn à 12 % de zinc et chauffé sous vide à 550° des éprouvettes de cet alliage : on constate que les lacunes se sont condensées en donnant des « figures d'évaporation » de formes géométriques; la forme de ces figures, comparables à des « figures de corrosion », dépend de l'orientation des cristaux sur lesquels elles se forment et l'on note, de plus, une légère tendance à l'accumulation de ces figures au voisinage des joints de grains (*fig. 1*). Pour étudier l'influence d'un élément ternaire favorisant la décohésion intergranulaire, par exemple le magnésium (<sup>5</sup>), nous avons traité des échantillons d'Al-Zn-Mg à 12 % de zinc et 1 % de magnésium dans les mêmes conditions que précédemment : les « figures d'évaporation » qui n'ont pas cette fois de forme géométrique nette, sont uniquement localisées sur les joints de grains (*fig. 2*).

Le rôle de la condensation des lacunes dans le mécanisme de la fragi-

lisation est confirmé par l'examen de l'influence de l'argent et du cuivre dont on connaît les effets stabilisants vis-à-vis de la fragilité (<sup>3</sup>) : dans un alliage Al-Zn-Mg-Cu-Ag (12, 1, 3 et 2 %) chauffé à 550° sous vide, les



Fig. 1. — Al-Zn à 12 %. Évaporé 12 h à 550°.  
Poli mécaniquement avant évaporation. ( $G \times 120$ .)



Fig. 2. — Al-Zn-Mg (12 %, 1 %) évaporé 48 h à 550°.  
Poli mécaniquement avant évaporation. ( $G \times 240$ .)



figures d'évaporation sont réparties au hasard dans les cristaux et tendent à reprendre une forme géométrique définie (fig. 3); il faut remarquer que dans cet alliage, les cavités se développent beaucoup plus régulièrement sur les grains que dans le cas de la solution solide Al-Zn et d'autre part ces figures d'évaporation ne manifestent aucune tendance à la ségrégation au voisinage des joints.

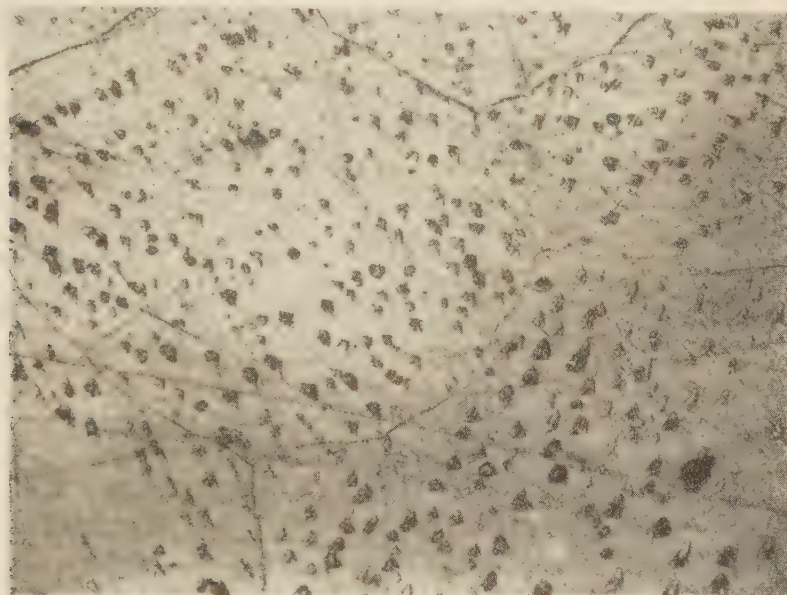


Fig. 3. — Al-Zn-Mg-Cu Ag (12 %, 1 %, 3 %, 2 %). Évaporé 5 h à 550°. Poli mécaniquement avant évaporation. ( $G \times 2'0.$ )

On peut donc penser que la fragilité de ces alliages est bien due à une condensation de lacunes aux joints de grains; en effet, l'addition de magnésium, élément fragilisant, provoque une précipitation de cavités aux joints; au contraire, l'addition d'argent et de cuivre, éléments stabilisants, donne lieu à une germination régulière des cavités à l'intérieur des cristaux. Nous signalerons enfin que l'étude de la diffusion du zinc dans les laitons a montré des phénomènes semblables. Dans cet alliage évaporé sous vide à 780° la porosité est répartie au hasard dans les grains; au contraire l'addition de 0,03 atomes % d'antimoine provoque une porosité localisée presque uniquement aux joints des grains <sup>(6)</sup>.

(\*) Séance du 10 mars 1958.

(1) G. CHAUDRON, J. HÉRENGUEL et P. LACOMBE, *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 404.

(2) E. C. W. PERRYMAN et J. C. BLADE, *J. Inst. Met.*, 77, 1950, p. 263.

(3) J. HÉRENGUEL, *Métaux et Corrosion*, 326, 1952, p. 379.

(4) J. N. GREENWOOD, D. R. MILLER, J. W. SUITER, *Acta Metal.*, 2, 1954, p. 250.

(<sup>5</sup>) J. HÉRENGUEL, *Rev. Metall.*, 44, 1947, p. 77.

(<sup>6</sup>) A. ACCARY, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1763.

(Laboratoire de Métallurgie de l'École Centrale Lyonnaise  
et Centre d'Études de Chimie Métallurgique du C. N. R. S. Vitry.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur un procédé de polymérisation en couche adsorbée.* Note (\*) de MM. ALEXANDRE BLUMSTEIN, JEAN HERZ, VICTOR SINN et CHARLES SADRON, présentée par M. Paul Pascal.

Les hauts polymères linéaires sont généralement préparés par polymérisation des molécules de monomères réparties au hasard dans un milieu pratiquement indéfini dans les trois dimensions.

Il nous a semblé intéressant d'examiner ce qui peut se passer quand il n'en est plus ainsi.

C'est pourquoi nous avons essayé de provoquer la polymérisation dans la couche même d'un monomère adsorbé à la surface de supports convenables.

Dans cette première série d'expériences nous avons employé, pour des raisons de commodité, les composés d'insertion dans la montmorillonite.

1. *Préparation des composés d'insertion.* — Il est possible de préparer des composés d'insertion, soit par mise en contact de l'argile avec le monomère liquide, soit par adsorption de la vapeur du monomère. Nous avons, après expériences, choisi le deuxième mode de préparation car, en suivant les isothermes d'absorption, on obtient plus facilement les composés d'insertion de composition reproductible en évitant la présence dans la masse de quantités importantes de liquide non adsorbé.

La composition du composé d'insertion est caractérisée d'après l'augmentation  $\Delta d$  de l'écartement des feuillets de montmorillonite mesurée par diffraction aux rayons X. On en tire le nombre de couches insérées en supposant que les molécules de monomères sont placées les unes sur les autres parallèlement à leur grand axe.

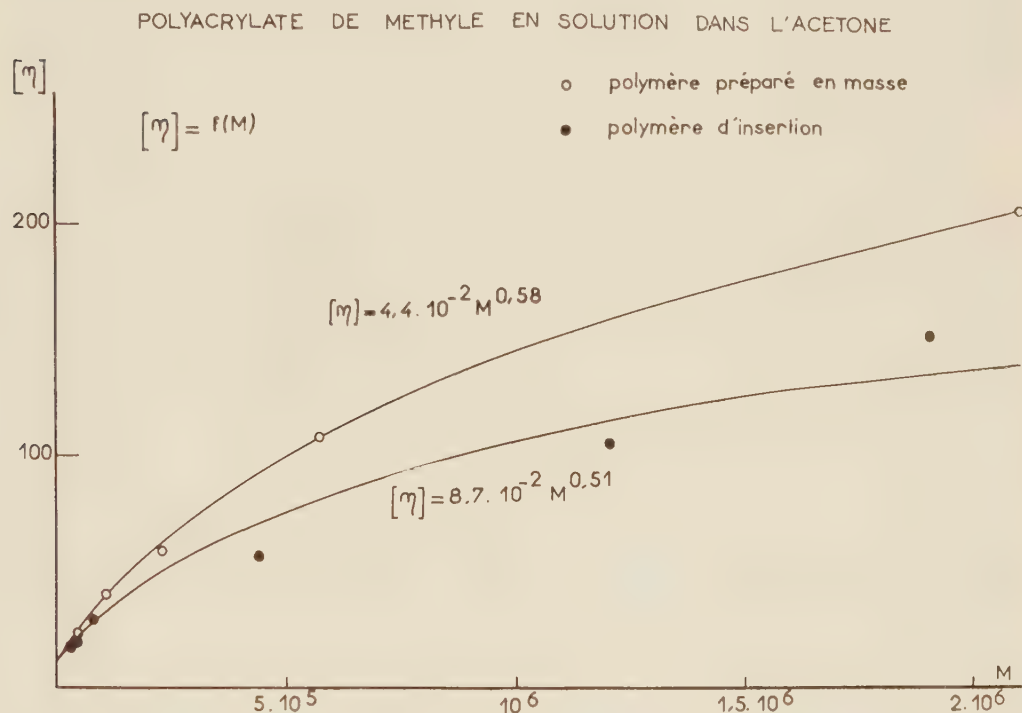
Nos expériences ont porté sur les monomères suivants : acrylonitrile, acrylate de méthyle, méthacrylate de méthyle, acétate de méthyle, styrolène. L'argile employé était la bentonite de Wyoming, séché à 100° C et contenant plus de 90 % de montmorillonite sodique.

Nous nous bornerons ici à l'étude de la polymérisation du composé d'insertion de l'acrylate de méthyle pour lequel  $\Delta d = 7,5 \text{ \AA}$ , c'est-à-dire contenant deux couches moléculaires par feuillet.

2. *Polymérisation.* — Nous avons étudié la polymérisation sous l'effet des rayons  $\gamma$ , ou par la chaleur en présence d'un catalyseur tel que l'azo-

bisisobutyronitrile déposé préalablement sur l'argile. Nous ne parlerons ici que de ce deuxième procédé.

Le composé d'insertion, d'aspect pulvérulent, est porté à une température de 60° C pendant 2 à 3 jours. La montmorillonite est alors devenue hydrophobe et le diagramme de rayons X montre que  $\Delta d$  n'a pas changé sensiblement.



Un traitement par l'alcool ne permet plus de convertir le composé d'insertion acrylique en composé d'insertion alcoolique, comme cela se produit avant la polymérisation par la chaleur.

Pour extraire la substance organique il est alors nécessaire de digérer l'argile par l'acide fluorhydrique concentré, à 0° C.

On lave ensuite à l'eau jusqu'à disparition de toute acidité, on sèche et l'on reprend par l'acétone additionnée d'inhibiteur. En précipitant par l'eau on obtient le « polymère d'insertion ».

On s'est naturellement assuré, par une expérience faite sur du polyacrylate de méthyle préparé en l'absence d'argile, que le traitement à l'acide fluorhydrique ne produit aucune dégradation sensible.

3. *Propriétés du polymère d'insertion.* — Le polymère d'insertion ne présente pas les mêmes propriétés que le polymère préparé en masse à la même température et en l'absence d'argile.



a. Il est plus difficilement soluble dans l'acétone et forme des aggrégats qu'on doit disperser par chauffage.

b. Pour une série de six fractions dont la masse moléculaire varie de  $3 \cdot 10^4$  à  $2 \cdot 10^6$  les viscosités intrinsèques sont considérablement plus petites que pour le polymère normal (*fig.*).

c. Bien que son coefficient de dilatation cubique et sa densité soient sensiblement les mêmes que ceux du polymère normal, sa tension de rupture ( $1,5 \pm 0,2$  kg/cm<sup>2</sup>) est nettement plus élevée que celle du polymère normal ( $1,0 \pm 0,2$ ), son allongement à la rupture plus faible (600 contre 800 %), et sa dureté Brinell beaucoup plus élevée (550 contre 225 à  $-6^\circ$  C; 12 contre 6,5 à  $+20^\circ$  C).

Nous ne voulons pas encore proposer une interprétation définitive de ces différences de propriétés en fonction de la structure du polymère d'insertion, mais nous pensons qu'elles sont compatibles avec l'existence d'une réticulation qui, se produisant dans le plan du feuillet, a conduit à des réseaux presque bidimensionnels formant des macromolécules en feuille mince.

(\*) Séance du 17 mars 1958.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *L'extinction des ondes explosives par les substances pulvérisées.* Note de MM. **ROBERT BOUCHET** et **PAUL LAFFITTE**, présentée par M. Paul Pascal.

Il est toujours possible de provoquer l'extinction d'une onde explosive dans un mélange gazeux à l'aide d'une substance finement pulvérisée. L'ordre d'efficacité des substances étudiées n'est pas le même que pour les déflagrations. Ce ne sont pas les ondes les plus rapides qui sont les plus difficiles à éteindre, mais celles du mélange stoechiométrique correspondant à la combustion complète.

Un assez grand nombre d'études ont été faites sur l'extinction des déflagrations des mélanges gazeux par les substances pulvérisées. Mais aucun résultat d'expériences relatives à l'extinction de flammes se propageant à de très grandes vitesses n'ayant été publié, nous nous sommes proposés d'effectuer des recherches sur cette question. Dans une précédente Note <sup>(1)</sup> nous avons déjà signalé que nous avons réussi à provoquer l'extinction de flammes pré-détonantes pouvant atteindre des vitesses de 450 m/s. Dans la précédente Note, nous donnons des résultats d'expériences relatives à l'extinction de détonations, c'est-à-dire de flammes se propageant à des vitesses de plusieurs milliers de mètres par seconde <sup>(8)</sup>.

Pour ces recherches nous avons utilisé un dispositif expérimental dans lequel le mélange gazeux susceptible de détoner est contenu (à la pression

initiale d'une atmosphère et à la température ordinaire) dans un tube vertical en verre de 16,4 mm de diamètre intérieur et de 1,40 m de longueur. Aux deux-tiers environ de sa longueur (mesurée à partir de l'extrémité inférieure) on peut, à l'aide d'un dispositif convenable, faire tomber une quantité déterminée de substance pulvérisée. Il se forme ainsi un nuage au-devant duquel parvient l'onde explosive amorcée à la partie inférieure du tube. La propagation du phénomène explosif est enregistrée chronophotographiquement sur un film sensible enroulé sur un tambour tournant. On peut ainsi non seulement connaître la vitesse de l'onde avant et après sa traversée du nuage de substance pulvérisée, mais aussi déterminer d'une manière précise le point où a eu lieu l'extinction.

A l'aide de ce dispositif, nous avons toujours réussi à provoquer l'extinction des détonations dans tous les mélanges gazeux que nous avons utilisés, ceci avec diverses substances pulvérisées et quelle que soit la vitesse de propagation de l'onde, à condition cependant que la quantité de substance extinctrice soit suffisante, quoique toujours relativement faible. Lorsque cette dernière condition est remplie, l'extinction a lieu après un parcours de l'onde de quelques centimètres seulement dans le nuage de substance pulvérisée. Si la quantité de poudre est insuffisante la détonation peut, après avoir traversé le nuage, soit se propager avec une assez faible diminution de sa vitesse, soit se transformer en déflagration.

L'influence de la nature chimique de la substance pulvérisée produisant l'extinction est donnée par le tableau I relatif à l'arrêt de l'onde explosive du mélange  $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 + \text{N}_2$  (vitesse de détonation : 1 850 m/s). La grosseur moyenne des grains déterminée à l'aide d'un élutriateur à air, était de 10 à 20  $\mu$ ; leur surface était déterminée par une méthode de perméabilité à l'air <sup>(2)</sup>. La quantité minimale de substance produisant l'extinction est donnée par son poids et par sa surface.

TABLEAU I.

Substance extinctrice.	Surface (cm <sup>2</sup> /g).	Quantité extinctrice	
		mg.	cm <sup>2</sup> .
Silice.....	3 950	825	3 260
Chlorure de K.....	2 790	2 150	6 000
Bicarbonate de K.....	4 150	835	3 470
Oxalate de K.....	5 220	920	4 800
Bitartrate de K.....	7 650	460	3 520
Bitartrate de Na.....	7 400	930	6 900

On peut remarquer que les quantités minimales de substances pulvérisées produisant l'extinction des détonations sont plus élevées que dans le cas des déflagrations <sup>(3)</sup>. Cependant la comparaison n'est peut-être pas entièrement justifiée par suite de la différence des procédés expérimentaux.

De plus, dans le cas des expériences précédentes relatives aux détonations, le nuage de substance pulvérisée n'était certainement pas d'une grande homogénéité et, enfin, sa densité nous était inconnue. Quoi qu'il en soit les résultats du tableau I, relatifs à des expériences faites dans des conditions expérimentales identiques, permettent d'affirmer que les substances extinctrices se placent dans un ordre d'efficacité qui n'est pas le même pour les détonations et pour les déflagrations. Ainsi la silice qui, même à un très grand état de division, est un extincteur très médiocre des flammes déflagrantes, est au contraire un bon extincteur des flammes détonantes, puisque parmi les substances utilisées, seul le bitartrate de potassium lui est supérieur.

C'est ce dernier sel que nous avons choisi pour étudier l'extinction des détonations de mélanges de nature et de composition variables. Les tableaux II et III donnent les résultats obtenus avec des mélanges d'oxygène, soit avec l'hydrogène, soit avec le propane. Nous y avons fait figurer la vitesse de détonation et la température atteinte sur le front de l'onde

TABLEAU II.

Mélanges.....	$\text{H}_2 + 2\text{O}_2$	$\text{H}_2 + \text{O}_2$	$2\text{H}_2 + \text{O}_2$	$4\text{H}_2 + \text{O}_2$
Quantité extinctrice $\left\{ \begin{array}{l} \text{mg}..... \\ \text{cm}^2..... \end{array} \right.$	970 7 400	1 280 9 800	1 370 10 300	4 15 3 180
Vitesse (m/s) <sup>(4)</sup> .....	1 927	2 328	2 821	3 268
T°K <sup>(3)</sup> .....	2 970	3 390	3 583	3 314

TABLEAU III.

Propane %.....	10.	16,6.	22,2.	31.	34.
Quantité extinctrice $\left\{ \begin{array}{l} \text{mg}..... \\ \text{cm}^2..... \end{array} \right.$	750 5 750	1 330 10 150	750 5 750	310 2 370	240 1 685
Vitesse (m/s) <sup>(6)</sup> .....	2 059	2 336	2 500	2 648	2 537
T°K <sup>(7)</sup> .....	3 580	3 940	3 900	—	—

D'autres déterminations ont été faites avec différents mélanges d'oxygène avec les gaz ou vapeurs combustibles suivants et pour diverses concentrations : méthane, isobutane, acétylène et éther diéthylique. Dans tous les cas la quantité de bitartrate de potassium provoquant l'extinction est maximale pour les mélanges de composition stoechiométrique, sauf peut-être pour l'isobutane où il y aurait un léger décalage. Ce ne sont donc pas les détonations les plus rapides qui sont les plus difficiles à éteindre, mais celles correspondant aux mélanges de composition stœchiométrique.

Ces recherches seront poursuivies par une étude mettant en évidence le rôle de la surface spécifique des poudres, puis avec un dispositif expérimental permettant de connaître avec précision la densité du nuage de substance pulvérisée, ce nuage devant être aussi homogène que possible.



- (<sup>1</sup>) R. BOUCHET, R. DELBOURGO et P. LAFFITTE, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 606.  
 (<sup>2</sup>) J. TRANCHANT, *Mémorial des Poudres*, 30, 1948, p. 155.  
 (<sup>3</sup>) R. BOUCHET, R. DELBOURGO et P. LAFFITTE, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2152.  
 (<sup>4</sup>) H. B. DIXON, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 184 A, 1893, p. 97.  
 (<sup>5</sup>) B. LEWIS et J. B. FRIAUF, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52, 1930, p. 3905.  
 (<sup>6</sup>) J. BRETON, *Ann. Comb. Liq.*, 11, 1936, p. 487 et *Thèses*, Nancy, 1936.  
 (<sup>7</sup>) A. WEIR et R. MORRISON, *Ind. Eng. Chem.*, 46, 1954, p. 1056.  
 (<sup>8</sup>) Un certain nombre de ces expériences ont été faites avec la collaboration technique de M. Robert Lisbet.

(Sorbonne, Laboratoire de Chimie générale.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de poudres de cobalt métallique obtenues par pyrolyse d'alcanoates normaux*. Note (\*) de MM. CLAUDE MOREAU et GEORGES RODIER, présentée par M. Paul Pascal.

L'idée directrice de cette étude (<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>) était de préparer du cobalt métallique de texture variable, par décomposition thermique, en atmosphère contrôlée, de sels anhydres d'acides gras du type  $(RCOO)_2 Co$ . Le fait de pouvoir faire varier le nombre d'atomes de carbone du radical R des sels  $(RCOO)_2 Co$  semblait permettre d'obtenir un métal très différent morphologiquement selon son origine.

Ces alcanoates, préparés par des méthodes mises au point par l'un de nous (<sup>3</sup>), (<sup>4</sup>) ont été soumis à une décomposition ménagée; l'étude thermogravimétrique de cette réaction, réalisée à l'aide de la balance électronique Ugine-Eyraud, a montré que la décomposition des cinq premiers termes aboutit au cobalt métallique vers 420° C. Pour obtenir des résultats parfaitement reproductibles, cette thermolyse est conduite en atmosphère inerte (azote ou argon) en utilisant une montée en température linéaire. L'apparition du cobalt métallique a été suivie grâce à une technique utilisant simultanément les mesures thermogravimétriques et thermomagnétiques et mise au point tout récemment par nous (<sup>5</sup>).

Avec les termes supérieurs (au-delà du pentanoate) les résultats ne sont pas constants et nous nous sommes limités aux cinq premiers termes de la série.

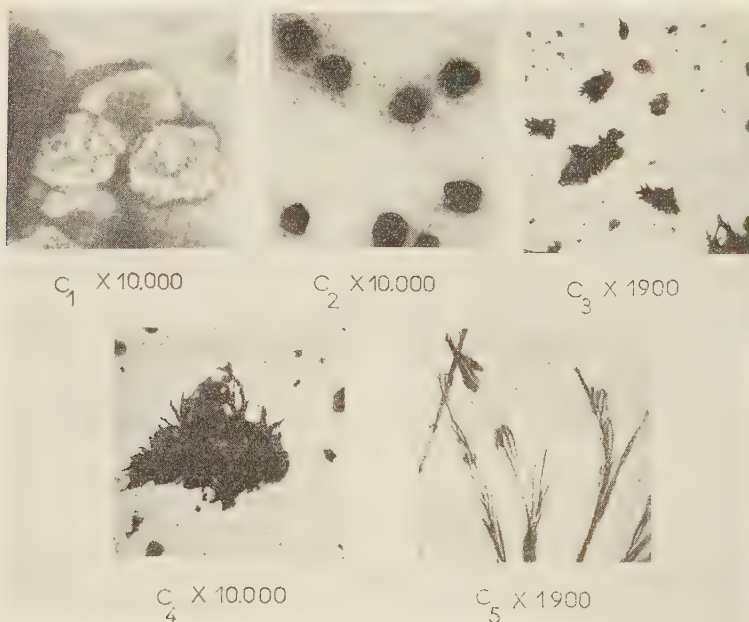
Différentes méthodes ont été utilisées pour étudier ces poudres métalliques : mesure de surface spécifique (B. E. T.), étude radiocristallographique, examen en microscopie électronique.

Co provenant de	Surface spécifique (valeurs moyennes) (m <sup>2</sup> /g).
C <sub>1</sub> .....	4
C <sub>2</sub> .....	8
C <sub>3</sub> .....	13
C <sub>4</sub> .....	24
C <sub>5</sub> .....	6

Les mesures de surface spécifique ont montré que les valeurs expérimentales passent par un maximum pour le métal provenant de la décomposition du butyrate, et décroissent ensuite rapidement.

Il semble donc bien que la longueur du radical organique détruit au cours du traitement thermique soit l'un des facteurs influençant considérablement la texture du produit résiduel. Il faut remarquer que les valeurs de la surface spécifique de nos échantillons sont nettement supérieures à celles qu'on rencontre au cours de l'étude de catalyseur Fischer-Tropsch; toutefois, ainsi que l'a fait remarquer Prettre <sup>(6)</sup>, cette surface, lorsqu'il s'agit de quelques mètres carrés par gramme, peut être due à un nombre assez limité de pores très étroits ne jouant qu'un faible rôle dans les propriétés d'interface.

L'observation des photographies obtenues au microscope électronique montre une évolution importante dans la série d'échantillons.



Les grains provenant de la décomposition du formiate et de l'acétate présentent des contours réguliers aux arêtes vives. Ceux qui proviennent du propanoate ont un contour beaucoup plus accidenté; leur opacité aux électrons varie d'un point à un autre. Enfin, la poudre de cobalt correspondant au butanoate et au pentanoate est formée de particules d'aspect fibrillaire; on peut voir des filaments plus ou moins anastomosés déterminant des cellules polygonales.

On ne peut que remarquer le parallélisme entre l'évolution de cet aspect morphologique et l'accroissement de la surface spécifique des échantillons;

ce parallélisme illustre bien les relations qui existent entre l'« habitus » et la texture d'un solide <sup>(6)</sup>.

D'autre part, nous avons pu connaître, par étude radiocristallographique, la composition approximative en phase cubique et en phase hexagonale des cinq échantillons précédents.

Co provenant de	Co hexagonal ( % ).	Co cubique ( % ).
Formiate.....	20	80
Acétate.....	70	30
Propionate.....	80	20
Butyrate.....	85	15
Valérianate.....	50	50

Si l'on rapproche ces résultats des valeurs de la surface spécifique des produits, il semble que le pourcentage de phase hexagonale varie parallèlement à la surface et passe par un maximum pour le cobalt provenant du butyrate, mais la correspondance pourcentage phase hexagonale-surface spécifique, est très loin d'être linéaire.

Toutefois, il est très curieux de constater (*fig. 1*) que le cobalt provenant du valérianate s'insère parfaitement sur la courbe surface-phase hexagonale; dans ces conditions, il y aurait une liaison étroite entre le pourcentage de phase hexagonale et la surface spécifique, quel que soit le sel qui ait donné naissance à ce cobalt, toutes conditions opératoires identiques par ailleurs.

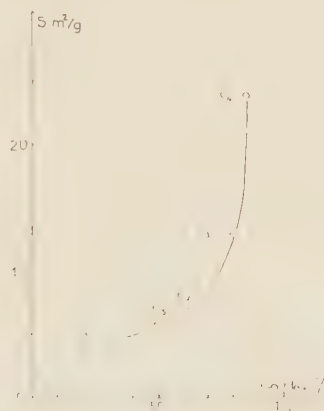


Fig. 1.

En comparant ces trois facteurs, surface spécifique, aspect morphologique et pourcentage de phase hexagonale, il semble possible de conclure que notre méthode de préparation du cobalt métallique divisé, permet d'une manière souple d'obtenir un produit de texture et de structure fort différentes.



La longueur du radical organique est facile à choisir puisque nous disposons maintenant d'une méthode de préparation générale de la série des sels de cobalt d'acides aliphatiques saturés ou non, à chaîne linéaire ou ramifiée. C'est bien comme nous l'avions supposé au départ, le moyen de préparer une gamme de nouveaux métaux « squelettes ».

(\*) Séance du 10 mars 1958.

(<sup>1</sup>) C. MOREAU, *Thèse*, Paris, 1957.

(<sup>2</sup>) C. MOREAU et G. RODIER, *XV<sup>e</sup> Congrès de Chimie pure et appliquée*, Paris, 1957.

(<sup>3</sup>) J. AMIEL et C. MOREAU, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 514.

(<sup>4</sup>) P. DUPUY et C. MOREAU, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 2242.

(<sup>5</sup>) C. MOREAU et G. RODIER, *Comptes rendus*, **246**, 1958 (à paraître).

(<sup>6</sup>) M. PRETTRE, *IV<sup>e</sup> Réunion de Chimie Physique*, Paris, 1954.

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à la connaissance du bichromate de calcium.*

Note (\*) de MM. **ROGER DURAND** et **ANDRÉ MICHEL**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le bichromate de calcium est un sel peu connu qui n'a suscité jusqu'ici que de rares recherches (<sup>1</sup>) à (<sup>5</sup>). Le sel  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Ca}5\text{H}_2\text{O}$  qu'on obtient par cristallisation à température ordinaire se déshydraterait (<sup>5</sup>) vers 317° C; il évoluerait à température élevée en donnant directement le chromite  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{CaO}$  (<sup>5</sup>).

Nous avons préparé le bichromate de calcium par action, à température ordinaire, d'un large excès de  $\text{CrO}_3$  sur  $\text{CO}_3\text{Ca}$ . Le sel obtenu est purifié par recristallisation. Les cristaux séchés dans le vide sulfurique correspondent à la formule  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Ca}5\text{H}_2\text{O}$ .

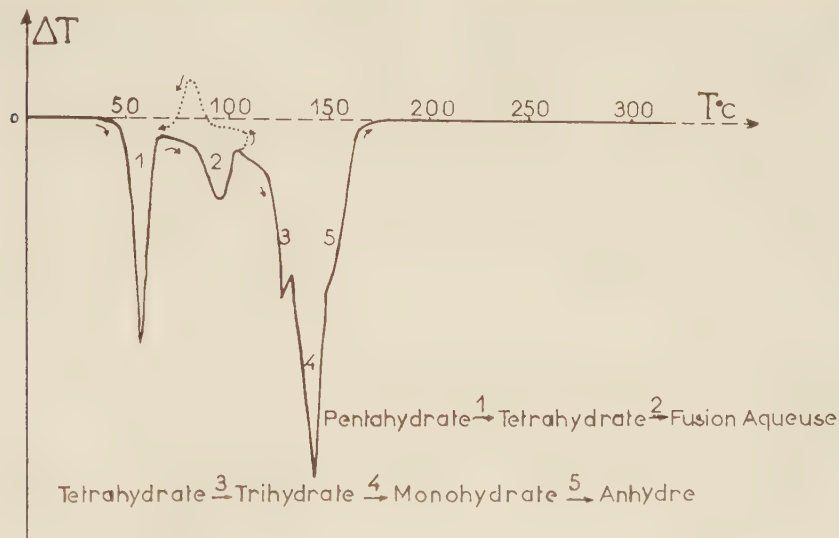
Comme les cristaux peuvent être obtenus avec des dimensions notables (quelques millimètres à plusieurs centimètres) la méthode de Bragg ( $\text{CuK}\alpha_1$ ) a pu être utilisée pour déterminer le système cristallin et les paramètres. Ce corps est monoclinique, ses caractéristiques cristallographiques sont :

$$a = 9,24, \quad b = 5,785, \quad c = 9,46, \quad \beta = 92^\circ 15'.$$

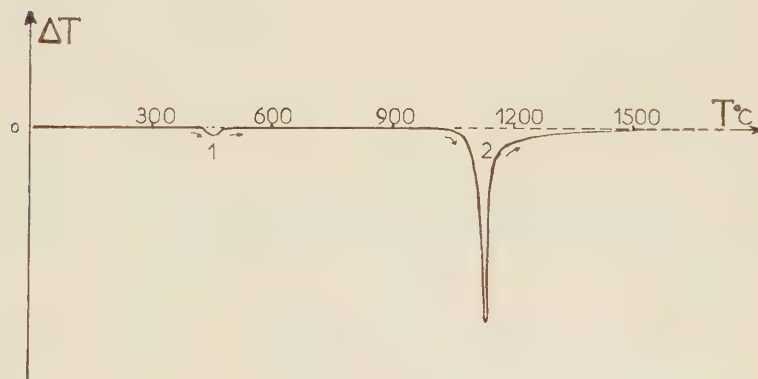
La densité à 20° déterminée à l'aide du bromobenzène est de 2,25 : le motif cristallin est constitué de 2 mol de  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Ca}5\text{H}_2\text{O}$  (densité calculée,  $d = 2,27$ ).

L'analyse thermique différentielle et l'analyse thermopondérale permettent de fixer les caractères de l'évolution thermique du pentahydrate vers le bichromate anhydre (courbe I). Lors d'une élévation lente et progressive de la température (0,6° C/mn) le pentahydrate donne à 45° C le tétrahydrate stable jusqu'à 81° C. A cette température le tétrahydrate présente le phénomène de fusion aqueuse : puis apparaît le composé  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Ca}3\text{H}_2\text{O}$  qui existe jusqu'à

130°C, température à laquelle apparaît le monohydrate. Celui-ci se décompose à son tour à partir de 147°C en donnant le sel anhydre.

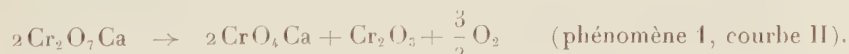


Courbe I.

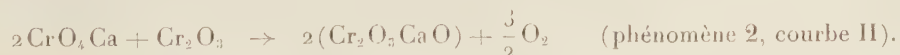


Courbe II.

La même méthode d'analyse thermique appliquée au-delà de 161°C (vitesse de chauffage, 0,6°C/mn, courbe II) permet de suivre la décomposition thermique du bichromate de  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Ca}$  anhydre. Une première évolution a lieu de 440-460° avec formation de chromate :



Une deuxième évolution a lieu à partir de 1067° et se prolonge jusque vers 1500° : il se forme alors le chromite de calcium :



Cette évolution thermique en deux temps du bichromate de calcium anhydre est confirmée par diffraction X.

Il faut remarquer que Vasenine<sup>(5)</sup> n'a pas mis en évidence la décomposition du bichromate de calcium anhydre. Les températures de fin de transformation qu'il a indiquées sont très élevées par rapport à celles que nous avons enregistrées, ce qui s'explique facilement par le fait que Vasenine a employé une vitesse de chauffe extrêmement rapide (10° C/mn) qui ne permet pas d'arriver, à chaque instant à l'équilibre thermique.

Une étude analogue sur les bichromates de strontium et de baryum sera publiée ultérieurement; elle permet de comparer le comportement des trois bichromates alcalinoterreux.

(\*) Séance du 10 mars 1958.

(<sup>1</sup>) VAUQUELIN, *Ann. Chim. Phys.*, (1), 1809, p. 70.

(<sup>2</sup>) BAHR, *J. Prakt. chem.*, 1853, p. 60.

(<sup>3</sup>) MELLOR, *Compr. Treat. on inorg. and theor. ch.*, 11, 1931, p. 122, 267 et 370.

(<sup>4</sup>) TARASENKOV-KONOPHINA, *Zh. prikl. Khim. S. S. S. R.*, 27, n° 2, 1954, p. 198-201.

(<sup>5</sup>) VASENINE, *Zh. priklad. Khim. S. S. S. R.*, 21, n° 5, 1948, p. 429 et 436.

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et structure du nitrure de bore*. Note (\*) de MM. ALBERT HÉROLD, BERNARD MARZLUF et PIERRE PÉRIO, présentée par M. Louis Hackspill.

La structure et les propriétés physiques et chimiques du nitrure de bore varient beaucoup avec le mode de préparation. L'action du cyanure de potassium sur l'anhydride borique conduit à une structure rhomboédrique nouvelle de paramètres  $a = 2,504 \text{ \AA}$ ;  $c = 10,01 \text{ \AA}$ .

Le nitrure de bore fut préparé pour la première fois en 1842 par Balmain<sup>(1)</sup>. L'analogie de sa structure avec celle du graphite a été mise en évidence par Hassel<sup>(2)</sup> en 1926 et par Pease<sup>(3)</sup> en 1952. C'est aujourd'hui un produit commercial de cristallinité et de pureté variables.

Nous avons effectué une étude d'ensemble des méthodes de préparation les plus courantes. L'examen des produits obtenus a montré que la structure du nitrure de bore dépend essentiellement de son mode de formation. Le tableau suivant résume les résultats fournis par les préparations les plus commodés. Des astérisques indiquent les variantes ou méthodes mises au point dans notre laboratoire.

La teneur en azote du nitrure de bore a été déterminée après attaque par le mélange acide sulfurique-fluorure de sodium. Cette méthode remplace avantageusement la fusion à la soude préconisée jusqu'ici. Nous avons montré par ailleurs qu'il est possible de purifier les divers échantillons jusqu'à un taux



de 99-100 % par chauffage à 1000° dans un courant d'ammoniac ce qui indique que la principale impureté est l'oxygène.

Auteur.	Méthode.	Rdt. (%).	Pureté (%).	État cristallin.	Propriétés chimiques
Martius (°)...	Action de $\text{NH}_3$ gazeux sur $\text{Cl}_3\text{B}$ liquide et calcination à 800° des solides formés.	100	99-100	Amorphe	Attaqué lentement par $\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NaOH}$ 10N
	* Décomposition à 900° du tri-chloroborazol obtenu par action de $\text{Cl}_3\text{B}$ sur $\text{ClNH}_2$	10-30	90-100	Amorphe	Complètement hydrolysé par $\text{SO}_4\text{H}_2$ conc. chaud
Wöhler (°)...	Chauffage rapide du borax avec $\text{ClNH}_2$ en creuset d'alumine à 1000°.	10-30	95	Hexagonal	
	* Chauffage du mélange $\text{BO}_2\text{Na} + \text{ClNH}_2$ dans les mêmes conditions	50-70	95	Hexagonal	Résiste à $\text{NaOH}$ 10N et à $\text{SO}_4\text{H}_2$ conc. et à l'ébullition.
Balmain (°)...	Fusion de $\text{B}_2\text{O}_3$ avec CNK en creuset de graphite à 1100°.	10-30	95	Hexagonal et rhomboédrique	Complètement hydrolysé par le mélange $\text{FNa} + \text{SO}_4\text{H}_2$
	* Fusion du mélange $\text{B}_4\text{O}_7\text{Na}_2 + \text{CNK}$ dans les mêmes conditions	10-30	95	Hexagonal et rhomboédrique	

L'étude cristallographique des produits obtenus par les différentes méthodes permet d'établir les faits suivants : L'action du chlorure de bore sur l'ammoniac conduit à un produit amorphe. Les fusions dans  $\text{B}_2\text{O}_3$  et le borax préconisées par Tiede et Tomaschek (°) n'amènent qu'une faible cristallisation, de même qu'un chauffage à 2000° en courant d'azote. On obtient des spectres de rayons X correspondant à des paquets de plans hexagonaux de 10 à 100 Å, parallèles mais désorientés entre eux.

La densité du nitrure de bore amorphe n'avait pas été mesurée jusqu'ici. Nous avons trouvé :

$$d_4^{20} = 1,80 \pm 0,02 \quad \text{en utilisant le toluène comme liquide pycnométrique.}$$

La fusion du borax avec le chlorure d'ammonium conduit au nitrure hexagonal obtenu par Pease à haute température. Selon cet auteur, la structure hexagonale comporte des plans hexagonaux exactement superposés. On a ainsi, selon des chaînes infinies et perpendiculairement aux plans hexagonaux, alternance régulière de B et N. Pour notre produit, l'extension des plans varie de 300 à 600 Å, l'organisation régulière entre plans allant de 100 à 300 Å. La mesure des paramètres a donné :  $a = 2,504 \pm 0,002$  Å,  $c = 6,674 \pm 0,005$  Å.

La réaction du cyanure de potassium avec l'anhydride borique conduit à un produit comportant outre la phase hexagonale ci-dessus, une phase rhombo-

édrique qui n'a jamais été signalée. Différentes structures étaient possibles résultant respectivement :

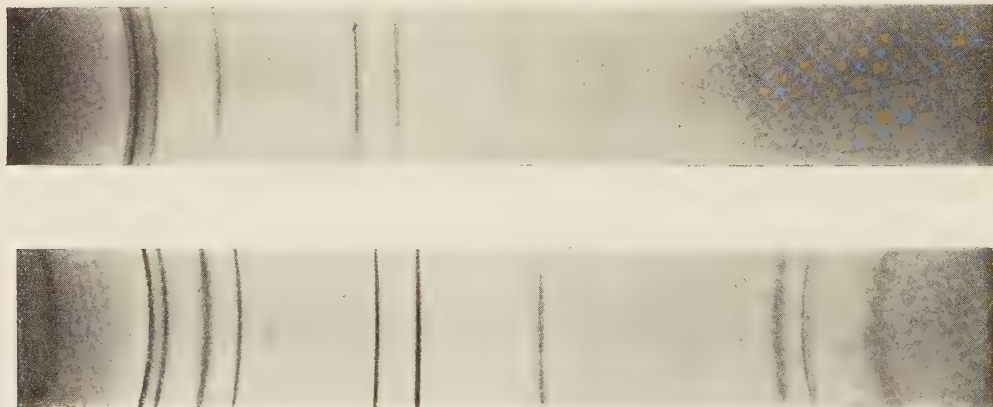
a. soit de la superposition exacte des plans hexagonaux avec formation de chaînes BNNBNN ... et NBBNBB ... ;

b. soit de deux décalages successifs parallèles aux plans hexagonaux comme dans la structure du graphite  $\beta$ . Dans ce cas, les atomes étant groupés par paires, perpendiculairement aux plans des hexagones, on pouvait envisager soit des paires N-N, B-B, etc..., soit des paires mixtes B-N, B-N. Cette dernière combinaison, plus vraisemblable, est confirmée par la mesure des intensités des rayons X diffractés par les plans d'indices [10L].

La détermination des paramètres donne les valeurs suivantes :

$$a = 2,504 \pm 0,002 \text{ \AA}, \quad c = 10,01 \pm 0,007 \text{ \AA}.$$

Les deux clichés ci-dessous permettent de comparer les spectres de rayons X de la variété hexagonale pure et du mélange des variétés hexagonale et rhomboédrique.



(\*) Séance du 17 mars 1958.

(<sup>1</sup>) W. H. BALMAIN, *J. prakt. Chem.*, 27, 1842, p. 422.

(<sup>2</sup>) O. HASSEL, *Norsk Geolog. Tidsskr.*, 9, 1926-1927, p. 266.

(<sup>3</sup>) R. S. PEASE, *Acta Crystallographica*, 5, 1952, p. 356.

(<sup>4</sup>) C. A. MARTIUS, *Ann. Chem. Pharm.*, 135, 1859, p. 80.

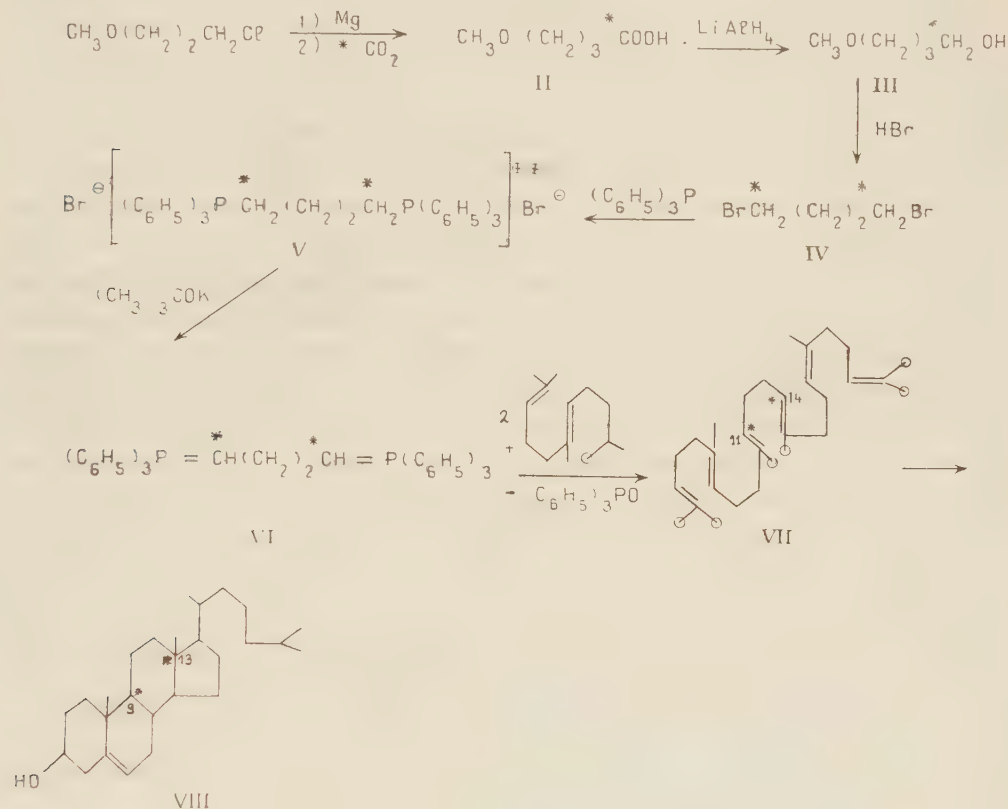
(<sup>5</sup>) F. WÖHLER, *Ann. Chem. Pharm.*, 74, 1850, p. 71.

(<sup>6</sup>) E. TIEDE et H. TOMASCHEK, *Zeitsche-für Elektrochemie*, 29, 1923, p. 304.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse du squalène* <sup>14</sup>C-11-14. Note (\*) de MM. ROBERT ETIENNE WOLFF et LOUIS PICHAT, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs décrivent la synthèse au départ de <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>Ba du squalène <sup>14</sup>C-11-14 biologiquement actif.

Le squalène (VII) est une étape importante de la biosynthèse du cholestérol <sup>(1)</sup> et probablement de celle des triterpènes cycliques <sup>(2)</sup>. Deux méthodes récemment publiées <sup>(3)</sup>, <sup>(4)</sup> permettent de synthétiser par voie chimique l'isomère « tout-trans » du squalène, identique au produit naturel, et seul capable de prendre part aux processus biosynthétiques en question; ceux-ci ont déjà été étudiés au moyen de squalène marqué par <sup>14</sup>C, obtenu par voie biochimique avec un faible rendement et une faible activité spécifique.



Le marquage du squalène, par voie chimique ne doit pas avoir lieu sur les atomes de carbone qui risquent d'être éliminés lors du passage squalène  $\rightarrow$  cholestérol (VII  $\rightarrow$  VIII) : cela exclut les groupements méthyle entourés d'un cercle dans la formule (VII) <sup>(5)</sup>.

La synthèse que nous avons effectuée a consisté à préparer le dibromo-1.4 butane (<sup>14</sup>C-1) (IV), puis à adapter la synthèse du squalène, décrite par Mondon <sup>(4)</sup>, aux conditions particulières de la synthèse de molécules marquées. Elle doit fournir le squalène marqué, en raison de la symétrie, dans les deux positions 11 et 14 (formule VII), qui doit être le précurseur du cholestérol marqué en 9 et 13 (formule VIII).



Le méthoxy-3 propanol-1 obtenu à partir de propane diol-1.3 <sup>(6)</sup> est transformé en méthoxy-3 chloro-1 propane <sup>(1)</sup>, <sup>(7)</sup>. Le magnésien obtenu à partir de cet halogénure est alors carbonaté par du <sup>14</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub> selon la technique habituelle <sup>(8)</sup>. L'acide méthoxy-3 butyrique (<sup>14</sup>C-1) <sup>(11)</sup> ainsi obtenu est réduit par Li Al H<sub>4</sub>, et l'alcool (III) provenant de cette réaction est traité par le gaz bromhydrique <sup>(9)</sup>. On obtient ainsi le dibromo-1.4 butane (<sup>14</sup>C-1) (IV) avec un rendement de 86 % (calculé par rapport au <sup>14</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub> de départ). Le passage au sel de phosphonium (V) a été effectué en une seule étape <sup>(10)</sup> par chauffage en tube scellé du dibromobutane avec un excès (10 %) de triphénylphosphine pendant 16 h à 130°, puis pendant 2 h à 250°. Le rendement en sel de phosphonium (V) (F 296-299°) est de 91 % à partir de (IV). Pour passer au phosphorylène (VI), une suspension de (V) dans le *t*-butanol anhydre est traitée à 25°, sous azote, par la quantité calculée de *t*-butylate de potassium; après 24 h d'agitation, on ajoute de la géranylacétone trans <sup>(3)</sup>, <sup>(11)</sup> (10 % d'excès) et on laisse réagir pendant 5 jours à 25°. Après lavage à l'eau, l'extraction par l'éther de pétrole suivie d'une chromatographie sur alumine neutralisée permet d'isoler le mélange des isomères cis et trans du squalène avec un rendement de 50 % (par rapport à V) <sup>(12)</sup>. L'isomère « tout trans » du squalène <sup>14</sup>C-11-14 d'activité spécifique 3,7 mC/mM a été isolé de ce mélange par l'intermédiaire du clathrate avec la thiourée selon la technique <sup>(3)</sup> suivie d'une nouvelle chromatographie sur alumine. Le squalène ainsi obtenu s'est montré identique au produit naturel comme l'ont montré des expériences biologiques <sup>(13)</sup>.

(\*) Séance du 10 mars 1958.

(1) R. G. LANGDON et K. BLOCH, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 1952, p. 1869.

(2) A. ESCHENMOSER, L. RUZICKA, O. JEGER, et D. ARIGONI, *Helv. Chim. Acta*, **38**, 1955, p. 1890.

(3) O. ISLER, R. RUEGG, L. CHOPARD-DIT-JEAN, H. WAGNER et K. BERNHARD, *Helv. Chim. Acta*, **39**, 1956, p. 897.

(4) S. TRIPETT, *Chem. Ind.*, 1956, p. 80; D. W. DICKER et M. C. WHITING, *Chem. Ind.*, 1956, p. 351; A. MONDON, *Annalen*, **603**, 1957, p. 115.

(5) K. BLOCH dans D. E. GREEN, *Currents in biochemical Research*, 1956, p. 474.

(6) R. PUMMERER et M. SCHÖNAMSGRUBER, *Ber.*, **27 B**, 1939, p. 1834.

(7) R. L. LETSINGER et A. W. SCHNIZER, *J. org. Chem.*, **16**, 1951, p. 704.

(8) C. BARET et L. PICHAT, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1951, p. 580.

(9) L. PICHAT, C. BARET et M. AUDINOT, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1956, p. 155.

(10) Mondon <sup>(4)</sup> fixe tout d'abord une, puis une seconde molécule de triphénylphosphine.

(11) Fournie par le Professeur O. Isler.

(12) Le spectre infrarouge, les résultats de l'analyse élémentaire et de la microhydrogénation effectués sur le produit d'une synthèse semblable, non radioactif sont satisfaisants.

(13) R. WOLFF (sous presse).

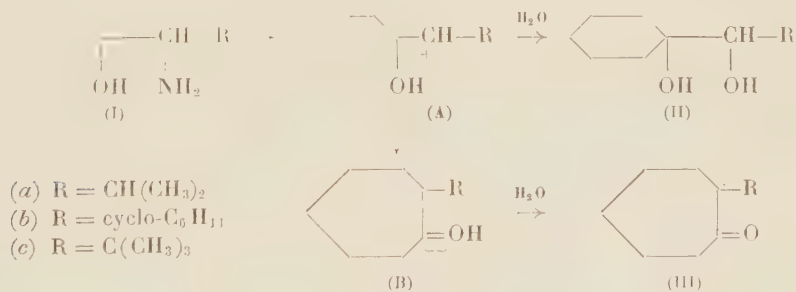
(Department of Chemistry Wayne State University  
Detroit 2, Mich., U. S. A.

et Section des Molécules Marquées C. E. N. Saclay  
B. P. n° 2, Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la stabilité des ions carbonium en fonction de leur structure. Désamination nitreuse des  $\alpha$ -aminoalcools cyclaniques comportant un radical ramifié.* Note de M<sup>mes</sup> IRÈNE ELPHIMOFF-FELKIN et YVONNE GAULT, présentée par M. Marcel Delépine.

La désamination nitreuse des  $\alpha$ -aminoalcools cyclohexaniques (I) comportant un radical ramifié (isopropyle, cyclohexyle, tertibutyle), conduit aux cycloheptanones  $\alpha$ -substituées (III) avec extension de cycle. La réaction conduit également aux  $\alpha$ -glycols (II) de même structure carbonée que l'aminoalcool initial et aux  $\beta$ -glycols (IV) résultant de la migration d'un des radicaux du substituant ramifié.

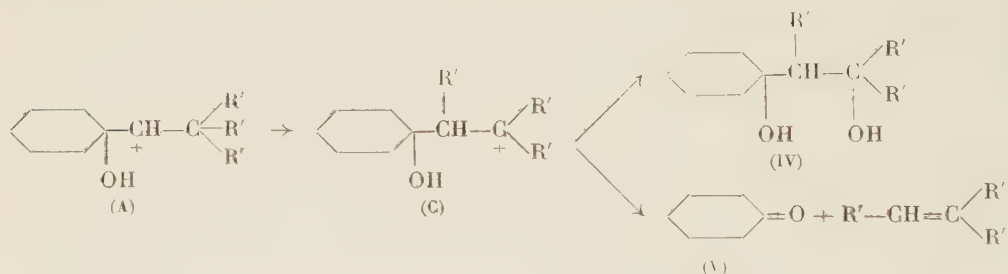
Une série d'études antérieures avait montré que la désamination nitreuse des  $\alpha$ -aminoalcools cyclohexaniques à fonction amine juxtaacyclique (I) met en jeu deux réactions compétitives dont l'une conduit à une cétone (III) résultant d'une extension de cycle, l'autre à un  $\alpha$ -glycol (II) (ou à un dérivé de celui-ci) sans changement de structure carbonée. Le résultat de la désamination dépend en particulier de la nature des substituants fixés sur l'atome de carbone porteur de la fonction amine (<sup>1</sup>). C'est ainsi que la désamination nitreuse en milieu hydroacétique des aminoalcools de type (I) lorsque R est un radical aromatique a lieu sans changement de structure carbonée (<sup>1</sup>); les seuls produits de la réaction sont des  $\alpha$ -glycols de type (II). Par contre, lorsque R est un radical alcoyle (méthyle ou éthyle), la formation de cétone de type (III) est prédominante, les glycols (II) ou leurs dérivés n'étant alors que des produits secondaires de la réaction (<sup>1</sup>).



Ces résultats sont en accord avec le mécanisme généralement admis pour la désamination des composés du type (I). Ce mécanisme comporte la formation intermédiaire d'un ion carbonium (A) qui peut, soit réagir avec le milieu réactionnel et se transformer en glycol (II), soit s'isomériser en ion (B) avec extension de cycle et conduire à une cétone (III). La proportion de glycol et de cétone formés dépend, entre autres, de la stabilité relative des ions (A) et (B).

Nous nous sommes proposé d'étudier l'influence exercée par des radicaux aliphatiques ramifiés sur le résultat de la désamination des  $\alpha$ -aminoalcools cyclaniques. Dans ce but nous avons synthétisé puis désaminé trois aminoalcools de formule générale (I) dans lesquels le radical ramifié est l'isopropyle (I *a*), le cyclohexyle (I *b*) ou le tertibutyle (I *c*). Dans les trois cas étudiés nous avons constaté une extension de cycle avec formation d'alcoyl-2 cycloheptanones (III). Le rendement en cétone est d'environ 50 % pour (III *a*), il est de 30 à 40 % dans les deux autres cas.

Parmi les autres produits de désamination, nous avons constaté, dans le cas des aminoalcools (I *a*) et (I *b*), la présence, à côté de l' $\alpha$ -glycol attendu, de glycol isomère; dans le cas du composé (I *c*), nous n'avons pas isolé de glycol mais nous avons constaté la formation d'une quantité notable de cyclohexanone. Tous ces résultats peuvent être expliqués en admettant que les ions carbonium de type (A), comportant en  $\alpha$  un radical ramifié, peuvent se transformer non seulement en ions de type (B) avec migration d'un chaînon du cycle carboné, mais également en ions du type (C) avec migration d'un des radicaux du substituant ramifié :



L'ion (C) peut ensuite réagir avec le milieu réactionnel et se transformer en  $\beta$ -glycol (IV) : ce sont vraisemblablement des  $\beta$ -glycols (IV *a* et *b*) que nous avons isolés à côté des  $\alpha$ -glycols (II *a* et *b*). D'autre part, les résultats obtenus par différents auteurs <sup>(2)</sup> montrent que les ions du type (C) formés lors de la désamination de  $\beta$ -aminoalcools peuvent dans certains cas se stabiliser avec perte d'un proton et coupure d'une liaison carbone-carbone : il se forme alors un mélange de cétone et de carbure éthylénique. L'obtention de cyclohexanone (V) par désamination du composé (I *c*) témoigne de la formation intermédiaire d'un ion du type (C).

*En conclusion*, les résultats de cette étude montrent que les radicaux ramifiés n'exercent pas une influence particulièrement stabilisante sur l'ion (A) formé au cours de la désamination. Cependant, la présence du radical ramifié n'est pas favorable non plus à la réaction d'extension de cycle, du fait qu'elle met en jeu une seconde transposition compétitive conduisant à la formation intermédiaire d'un ion du type (C). A notre

connaissance, des transpositions de ce dernier type n'avaient pas encore été observées lors de la désamination des  $\alpha$ -aminoalcools.

*Partie expérimentale.* — Les  $\alpha$ -aminoalcools sont préparés suivant <sup>(3)</sup>. Il est nécessaire de transformer les iminoacétals intermédiaires en iminoalcools pour pouvoir réduire la fonction imine.

*Isopropyl (hydroxy-1 cyclohexyl) aminométhane.*  $\bar{E}_{0,9}$  84-86°. Acétate  $F_{\text{inst}}$  160° (décomposition).  $C_{12}H_{25}O_3N$ ; P. M. calculé 231; trouvé 231 ( $H\ Cl\ O_4$ ). *Cyclohexyl (hydroxy-1 cyclohexyl) aminométhane.*  $\bar{E}_{1,3}$  147-148°.  $C_{13}H_{25}ON$ ; P. M. calculé 211; trouvé 218 ( $Cl\ O_4\ H$ ). Chlorhydrate  $F$  230°,  $C_{13}H_{26}ONCl$ ;  $Cl\ \%$ , calculé 14,35; trouvé 14,9. *Tertiobutyl (hydroxy-1 cyclohexyl) aminométhane.*  $\bar{E}_{0,4}$  74-76°.  $C_{11}H_{23}ON$ ; P. M. calculé 185; trouvé 184 ( $H\ Cl\ O_4$ ). Chlorhydrate  $F$  182°,  $C_{11}H_{24}ONCl$ ,  $Cl\ \%$ , calculé 16,0; trouvé 15,8.

La désamination nitreuse <sup>(4)</sup> de ces aminoalcools fournit respectivement les composés suivants :

*Isopropyl-2 cycloheptanone.*  $\bar{E}_{2,2}$  108-112°. Semicarbazone  $F$  175-176° <sup>(5)</sup>,  $C_{11}H_{21}ON_3$ ,  $N\ \%$ , calculé 19,89; trouvé 19,84. *L' $\alpha$ -glycol (II a)* est identique au produit de synthèse obtenu par réduction du cétole correspondant au moyen de  $Li\ Al\ H_4$ .  $F$  48°. *Le  $\beta$ -glycol (IV a)* isolé est vraisemblablement l' (hydroxy-1' cyclohexyl)-3 butanol-2 (test à l'iodoforme positif).  $F$  82°.  $C_{10}H_{20}O_2$ ,  $H$  mobiles  $\%$  (Zéréwitoff), calculé 1,17; trouvé 1,17.

*Cyclohexyl-2 cycloheptanone.*  $\bar{E}_{0,05}$  77-81°.  $n_D^{25}$  1,4925. Semicarbazone  $F$  184-184°,5,  $C_{14}H_{25}ON_3$ ,  $N\ \%$ , calculé 16,72; trouvé 16,88. *L' $\alpha$ -glycol (II b)* a été identifié de la même manière que (II a)  $F$  91-92°. Il est accompagné d'un glycol de même poids moléculaire (2  $H$  mobiles) de structure non identifiée.

*Tertiobutyl-2 cycloheptanone.*  $\bar{E}_{1,5}$  90-100°. Elle contient une impureté non cétonique <sup>(6)</sup> qui n'a pas été identifiée mais qui a pu être séparée par chromatographie en phase gazeuse.  $n_D^{25}$  1,4622; dinitrophénylhydrazone  $F$  132°,5-133°,  $C_{17}H_{24}O_4N_2$ ,  $N\ \%$ , calculé 16,09; trouvé 16,16.

<sup>(1)</sup> I. ELPHIMOFF-FELKIN et B. TCHOUBAR, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1314; 233, 1951, p. 964; 237, 1953, p. 726.

<sup>(2)</sup> J. ENGLISH et A. D. BLISS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 4057.

<sup>(3)</sup> I. ELPHIMOFF-FELKIN, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 784.

<sup>(4)</sup> B. TCHOUBAR, *Bull. Soc. Chim.*, 1949, p. 164.

<sup>(5)</sup> J. W. COOK, R. A. RAPHAEL et A. I. SCOTT, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 695.

<sup>(6)</sup> M. Guy et M<sup>me</sup> Houelle ont bien voulu effectuer pour nous les spectres infrarouges.



CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la séparation et la structure de l'alantolactone et de l'isoalantolactone* <sup>(1)</sup>. Note de M<sup>mes</sup> CÉCILE ASSELINEAU et SONIA BORY, présentée par M. Jacques Duclaux.

Nous attribuons les formules (XI) et (XII) à l'alantolactone et à l'isoalantolactone, qui ont été séparées par relactonisation fractionnée.

Depuis 1931, à la suite des travaux de Hansen <sup>(2)</sup>, <sup>(3)</sup>, <sup>(4)</sup> et de Ruzicka et ses collaborateurs <sup>(5)</sup>, <sup>(6)</sup>, les formules (I), (II) et (III) étaient attribuées respectivement à l'alantolactone, l'isoalantolactone et la dihydroisoalantolactone.

Cependant, étant donné les difficultés de séparation des trois lactones, et plus particulièrement de l'alantolactone et de l'isoalantolactone, que Ruzicka et ses collaborateurs n'ont pu isoler qu'après plusieurs centaines de recristallisations, certaines des dégradations qui avaient conduit à admettre ces formules furent effectuées sur des mélanges <sup>(5)</sup>.

Récemment, Tsuda, Tanabe, Iwai et Funakoshi <sup>(7)</sup> ont montré indubitablement que la tétrahydroalantolactone, obtenue par hydrogénation catalytique de l'une quelconque des trois lactones, a pour formule (V), et non pas (IV).

Ukita, Matsuda et Nakazawa <sup>(8)</sup> ont préparé, par réduction par l'amalgame d'aluminium d'un mélange d'alantolactone et d'isoalantolactone, les dihydrolactones facilement séparables par recristallisation fractionnée.

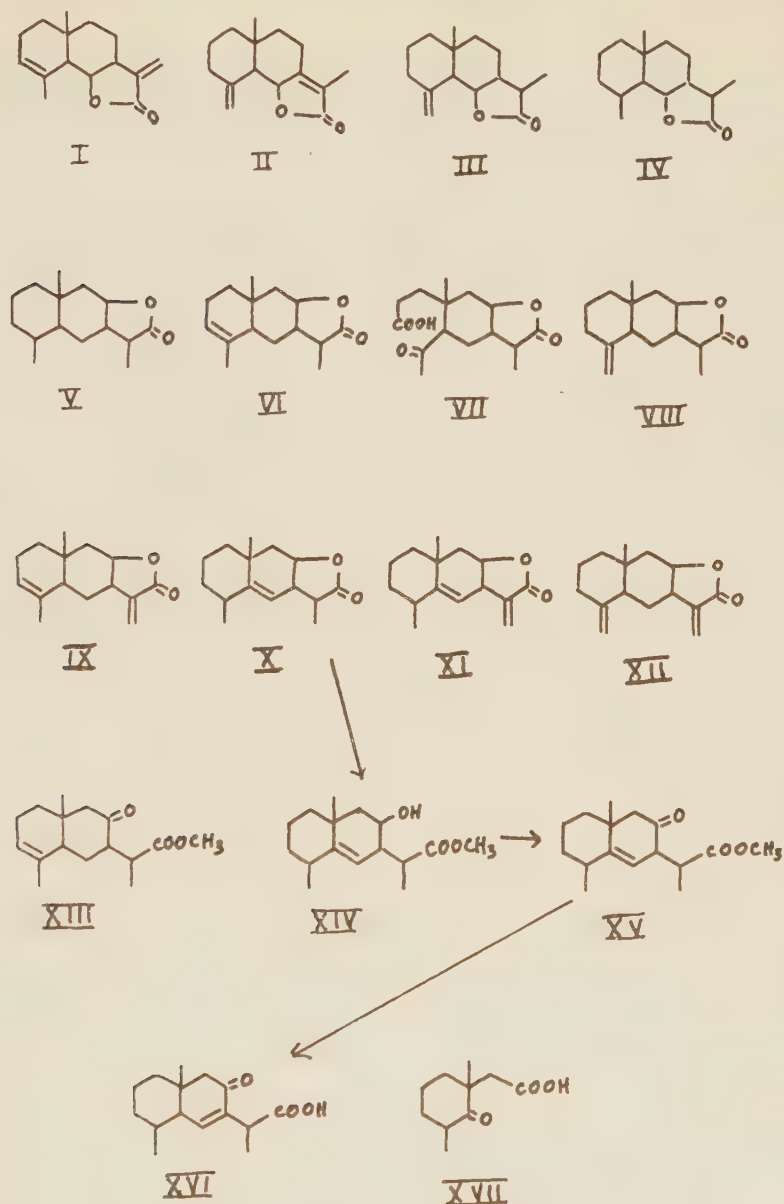
La formule (VI) a été attribuée à la dihydroalantolactone <sup>(7)</sup>, dont l'ozonisation suivie d'oxydation permanganique fournit un céto-acide lactone  $C_{15}H_{22}O_5$  qui aurait pour formule (VII). Sur la base des résultats des mêmes auteurs, et de ceux de travaux plus anciens <sup>(5)</sup>, la formule (VIII) est maintenant démontrée pour la dihydroisoalantolactone. La formule (IX) a été proposée pour l'alantolactone <sup>(7)</sup>, l'emplacement de la double liaison conjuguée avec le carbonyle restant encore indéterminé dans l'isoalantolactone.

Cependant, si les formules (VI) et (VIII) représentent la dihydroalantolactone et la dihydroisoalantolactone, l'action de  $ClH$  anhydre sur chacune de ces lactones devrait conduire au même dérivé chloré : Hansen a montré qu'il n'en est pas ainsi <sup>(1)</sup>.

Nous décrivons ici une méthode de séparation de l'alantolactone et de l'isoalantolactone, ainsi que quelques résultats qui nous conduisent à proposer les formules (X), (XI) et (XII) pour la dihydroalantolactone, l'alantolactone et l'isoalantolactone respectivement.

Nous avons séparé les deux lactones grâce aux différences de vitesse de lactonisation des hydroxyacides correspondants. L'acide isoalantolique,

en solution éthéroalcoolique, est relativement stable à froid, tandis que dans les mêmes conditions l'acide alantolique est entièrement transformé en lactone après quelques jours. En opérant ainsi, par relactonisation



fractionnée suivie de recristallisation dans l'alcool, on sépare une « fraction de tête », qui est l'alantolactone, F 78-79°,  $[\alpha]_D + 175^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ), et une « fraction de queue », qui est l'isoalantolactone, F 111-113°,  $[\alpha]_D + 172^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ).

Nous avons préparé la dihydroalantolactone par hydrogénation catalytique de l'alantolactone : l'emploi de nickel Raney dans l'alcool permet une hydrogénation sélective de la double liaison conjuguée avec le carbonyle, qui est seule saturée lorsqu'on opère à froid et à la pression atmosphérique.

Ukita et Nakazawa <sup>(9)</sup> ont décrit un cétoester obtenu par oxydation chromique ménagée de l'ester dihydroalantolique, auquel ils attribuent la formule (XIII). Nous avons préparé ce même cétoester, dont le spectre ultraviolet ne présente aucun maximum entre 210 et 300 m $\mu$ . Nous lui attribuons la formule (XV) parce qu'il fournit par saponification par la potasse 2N un cétoacide dont le spectre ultraviolet est compatible avec la formule (XVI) ( $\lambda_{\text{max}}$  240 m $\mu$ ,  $\epsilon = 6\,000$ ) <sup>(11)</sup>; le cétoester correspondant, obtenu par action de diazométhane, et purifié par chromatographie, est une huile [C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub> P. M. 264, calculé %, C 72,69; H 9,15; OCH<sub>3</sub> 11,74; trouvé %, P. M. (Rast) 232, C 72,90; H 9,18; OCH<sub>3</sub> 12,76]. L'isomérisation classique, en milieu alcalin, d'une cétone  $\beta$ . $\gamma$ -insaturée en cétone  $\alpha$ . $\beta$ -insaturée explique l'obtention du cétoacide (XVI) et conduit à la formule (XIV) pour l'ester dihydroalantolique, et à la formule (X) pour la dihydroalantolactone.

D'autre part, dans le dosage des doubles liaisons terminales selon Lemieux et Rudloff <sup>(10)</sup>, l'alantolactone, l'isoalantolactone, la dihydroisoalantolactone et la dihydroalantolactone ont fourni respectivement les chiffres suivants : 0,7, 1,8, 0,8 et 0,1. Ceci permet d'attribuer la formule (XI) à l'alantolactone et la formule (XII) à l'isoalantolactone.

L'alantolactone et l'isoalantolactone absorbent dans l'ultraviolet à la même longueur d'onde, avec la même intensité ( $\lambda_{\text{max}}$  212 m $\mu$ ,  $\epsilon = 9\,500$ ) <sup>(11)</sup>, ce qui confirme la similitude des chromophores dans ces deux produits.

Notons encore que Ruzicka et Van Melsen <sup>(5)</sup> avaient isolé, après ozonisation suivie d'oxydation permanganique du mélange des deux lactones, un cétoacide C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, de formule indéterminée : la formation au cours d'une telle réaction du cétoacide (XVII) à partir de l'alantolactone (XI) semble très plausible.

<sup>(1)</sup> 29<sup>e</sup> Communication sur des substances terpéniques; 28<sup>e</sup> Comm. : C. ASSELINEAU et J. ASSELINEAU, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 1359.

<sup>(2)</sup> K. F. W. HANSEN, *Ber.*, 64, 1931, p. 67.

<sup>(3)</sup> K. F. W. HANSEN, *Ber.*, 64, 1931, p. 943.

<sup>(4)</sup> K. F. W. HANSEN, *Ber.*, 64, 1931, p. 1904.

<sup>(5)</sup> L. RUZICKA et J. A. VAN MELSEN, *Helv. Chim. Acta*, 14, 1931, p. 397.

<sup>(6)</sup> L. RUZICKA, P. PIETH, T. REICHSTEIN et L. EHMAN, *Helv. Chim. Acta*, 16, 1931, p. 268.

<sup>(7)</sup> K. TSUDA, K. TANABE, I. IWAI et K. FUNAKOSHI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 5721.

<sup>(8)</sup> T. UKITA, R. MATSUDA et S. NAKAZAWA, *J. Pharm. Soc. Japan*, 72, 1952, p. 796.

(<sup>9</sup>) T. UKITA et S. NAKAZAWA, *Pharm. Bull.* (Japon), 2, 1954, p. 299.

(<sup>10</sup>) R. U. LEMIEUX et E. VON RUDLOFF, *Canad. J. Chem.*, 33, 1955, p. 1710 et 1714.

(<sup>11</sup>) Tous les spectres ultraviolets ont été mesurés dans l'alcool éthylique.

(*Institut de Biologie physico-chimique, Paris, 5<sup>e</sup>.*)

# CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'acide chlorotétrolique* (<sup>1</sup>).

Note (\*) de M. MARTIN OLOMUCKI, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'oxydation chromique du chloro-4 butyne-2 ol-1 a donné comme produit principal le chlorobutyne-2 oïque. Les esters méthylique et éthylique de cet acide, ainsi que l'iodotétrolate d'éthyle ont également été préparés.

L'hydrogénation catalytique de ces composés s'accompagne d'une scission au niveau du chlore.

Les acides halogénotétroliques n'ont, à notre connaissance, pas encore été signalés dans la littérature. Parmi les esters correspondants, seul le bromotétrolate de méthyle a été préparé par Jones et ses collaborateurs, par bromuration de l'hydroxytétrolate de méthyle, lui-même obtenu, par une suite de réactions, à partir de l'alcool propargylique (<sup>2</sup>).

Par analogie avec les acides  $\gamma$ -halogénocrotoniques et les esters correspondants, les acides et esters halogénotétroliques doivent présenter un grand intérêt du point de vue synthétique. En effet, Jones a pu montrer que le bromotétrolate de méthyle, tout comme le bromocrotonate, se prête à la réaction de Reformatsky (<sup>2</sup>).

Il était donc intéressant de chercher une méthode simple de préparation des acides halogénotétroliques.

Nous nous sommes demandé si, par oxydation de la monochlorhydrine du butyne diol,  $\text{ClCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$ , composé à l'heure actuelle facilement abordable, on ne peut pas aboutir directement à l'acide chlorotétrolique.

Au cours des dernières années l'oxydation des alcools acétyléniques a fait l'objet de nombreux travaux. En employant comme réactif le mélange sulfochromique, Heilbron et coll. (<sup>3</sup>), ainsi que d'autres auteurs (<sup>4</sup>), (<sup>5</sup>), (<sup>6</sup>) ont obtenu plusieurs acides acétyléniques. Dupont, Dulou et Lefebvre (<sup>7</sup>) sont arrivés récemment à transformer, de façon analogue, l'acétoxy-4 butyne-2 ol-1 en acétoxybutyne-2 oïque.

Nous avons donc soumis le chloro-4 butyne-2 ol-1 en solution acétonique à l'action du mélange sulfochromique. Nous avons pu obtenir ainsi comme produit principal, avec un rendement de 40 %, le chloro butyne-2 oïque,  $\text{ClCH}_2\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{COOH}$  (I).

C'est une huile incolore,  $E_{0,2}^{1\%}$  97°;  $n_D^{17}$  1,5050, qui se solidifie à la température ordinaire (F vers 20°).



La teneur en acide, calculée en acide chlorotétrolique, est de 99,7 % (phénolphthaléine). Pour  $C_4H_3O_2Cl$ , calculé %, C 40,53; H 2,55; Cl 29,91; trouvé %, C 40,64; H 2,63; Cl 29,80.

La constitution de ce produit a également été confirmée par son spectre infrarouge.

Le mode opératoire adopté est le suivant :

812 ml d'une solution sulfochromique (préparée à partir de 162,5 g d'anhydride chromique et de 260 g d'acide sulfurique concentré) sont ajoutés, goutte à goutte, en 2 h et sous agitation à une solution de 132 g (1,26 mol) de chloro-4 butyne-2 ol-1 dissous dans 800 ml d'acétone, la température étant maintenue inférieure à 20°. On laisse encore en contact sous agitation pendant quelques heures à la température ordinaire. Ensuite, après avoir évaporé l'acétone, on extrait plusieurs fois à l'éther et sépare le produit acide des produits neutres par le bicarbonate de soude.

Notons, dès maintenant, que l'acide chlorotétrolique n'est pas le seul produit résultant de l'oxydation. La fraction neutre, dont l'étude n'est pas encore terminée, d'après son comportement (odeur piquante, réduction du nitrate d'argent ammoniacal, dosage par le chlorhydrate d'hydroxylamine) contiendrait de l'aldéhyde chlorotétrolique  $ClCH_2C\equiv C.CHO$ .

En faisant agir l'acide chloro butyne-2 oïque sur un alcool en présence d'acide sulfurique on obtient les esters correspondants avec un rendement satisfaisant. Ainsi nous avons préparé les deux esters suivants, qui sont, à notre connaissance, également des produits nouveaux :

(II) le chloro butyne-2 oate de méthyle,  $ClCH_2C\equiv C.COOC_2H_5$ ,  $E_{11} 75^{\circ},5$ ;  $n_D^{15} 1,4700$ . Pour  $C_5H_3O_2Cl$ , calculé %, C 45,30; H 3,80; Cl 26,75; trouvé %, C 45,55; H 4,04; Cl 27,07.

(III) le chloro butyne-2 oate d'éthyle,  $ClCH_2C\equiv C.COOC_2H_5$ ,  $E_s 86^{\circ}$ ;  $n_D^{17} 1,4690$ . Pour  $C_6H_7O_2Cl$ , calculé %, Cl 24,19; trouvé %, 23,97.

Par action de l'iodure de sodium dans l'acétone sur le chlorotétrolate d'éthyle, nous avons transformé ce dernier en ester iodé correspondant :

(IV)  $ICH_2C\equiv C.COOC_2H_5$ ,  $E_{0.05} 68-69^{\circ}$ ;  $n_D^{18} 1,5590$ . Pour  $C_6H_7O_2I$ , calculé %, C 30,27; H 2,96; I 53,32; trouvé %, C 30,62; H 2,93; I 53,20.

D'après les essais effectués jusqu'à présent, l'hydrogénation en présence de palladium sur alumine, à la température et pression ordinaires, de l'acide chlorotétrolique, de son sel de sodium, ainsi que de son ester éthylique est accompagnée d'une hydrogénolyse entre le chlore et le carbone.

En effet, la quantité d'hydrogène absorbée par ces produits dépasse largement les deux molécules prévues. D'autre part, l'hydrogénation est accompagnée d'une libération d'acidité et d'apparition simultanée, en quantité équivalente, de chlore ionique.

Dans le cas de l'acide  $\gamma$ -chlorocrotonique une telle hydrogénolyse avait déjà été observée (\*).

Nous poursuivons l'étude sur l'oxydation du chlorobutynol, et des autres alcools halogénés non saturés, et nous examinons en même temps les possibilités d'emploi de l'acide chlorotétrolique et de ses esters pour diverses synthèses. Notons, dès maintenant, que le chlorobutyn-2 oïque s'est montré une matière première intéressante pour la préparation de l'acide aminobutynoïque et de ses dérivés.

(\*) Séance du 10 mars 1958.

(1) Document retiré du pli cacheté n° 13.653 déposé le 25 mars 1957 ouvert à la demande de l'auteur le 3 mars 1958.

(2) H. B. HENBEST, E. R. H. JONES et I. M. S. WALLS, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 3645.

(3) I. HEILBRON, E. R. H. JONES et F. SONDHEIMER, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 604.

(4) M. DOHNAL et M. HUDLICKY, *Chem. Listy*, 46, 1951, p. 452.

(5) H. KLEINFELLER, *Angew. Chem.*, 64, 1952, p. 595.

(6) V. WOLF, *Chem. Ber.*, 86, 1953, p. 735.

(7) G. DUPONT, R. DULOU et G. LEFEBVRE, *Bull. Soc. Chim. France*, 1954, p. 815.

(8) G. BRAUN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52, 1930, p. 3167.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Esters phosphoriques du 2-chloroéthanol. Alcoyl-phosphates acides de 2-chloroéthanol.* Note (\*) de MM. **JEAN-PIERRE VIVES** et **FERDINAND MATHIS**, transmise par M. Max Mousseron.

Le dichlorure de (2-chloroéthyl) phosphoryle réagit sur les alcools aliphatiques pour donner des chlorures d'alcoyl-(2-chloroéthyl) phosphoryle, hydrolysables en acides alcoylchloroéthylphosphoriques. Le chlorure d'éthyl-(2-chloroéthyl) phosphoryle réagit sur la phénylhydrazine et sur le butanethiolate de sodium.

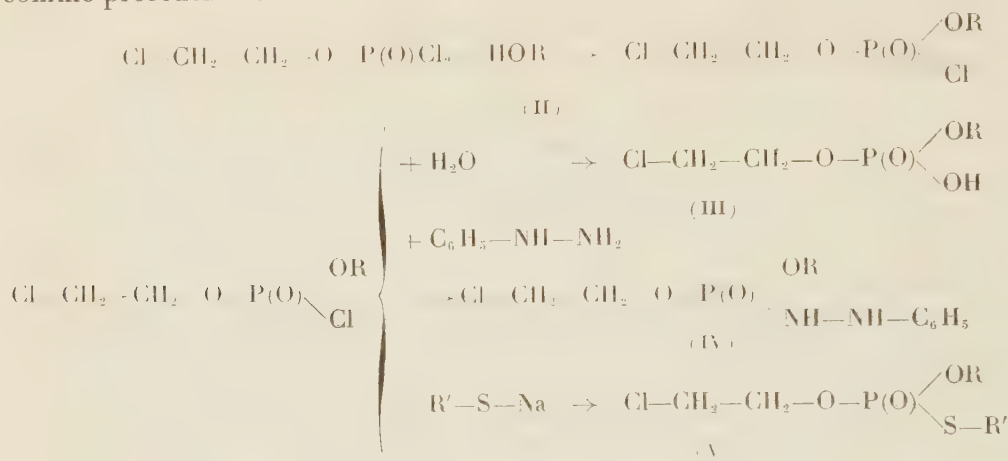
Christensen (1) paraît avoir été le premier à utiliser un alcoylphosphate de 2-chloroéthanol (III, R = cétyl) comme intermédiaire pour la synthèse d'analogues artificiels de la lécithine. Dans une intention analogue, nous avons préparé une série de phosphates mixtes d'alcoyle et de chloroéthyle.

Les chlorures correspondants (II) se forment par action du dichlorure de (2-chloroéthyl) phosphoryle (I) sur les alcools. Par action de la quantité calculée d'eau, ils donnent les esters acides (III)

*Dichlorure de chloroéthylphosphoryle.* — Nous avons utilisé la méthode de Renshaw et Hopkins (2); action de l'oxychlorure de phosphore (1 mole) sur la chlorhydrine du glycol (1 mole) dans le tétrachlorure de carbone. Le rendement est augmenté (65 % au lieu de 40 %) si l'on opère à température relativement basse et si l'on entraîne ensuite l'acide chlorhydrique par un courant d'anhydride carbonique, d'abord à froid, puis au bain-marie.

*Chlorures de (2-chloroéthyl) phosphoryle (II).* — On fait réagir 1 mole de chlorure de (2-chloroéthyl)-phosphoryle (I) sur 1 mole d'alcool, en ayant

soin de refroidir le mélange réactionnel. L'acide chlorhydrique est éliminé comme précédemment.



Le monochlorure formé est extrait du mélange par distillation sous une pression de l'ordre du dixième de millimètre de mercure; ces composés bouillent alors vers 80 à 120°; à température plus élevée, ils se décomposent.

Si le mélange réactionnel n'est pas distillé peu après la fin de la réaction, il se résinifie peu à peu et l'on ne peut plus en retirer le produit cherché.

*Phosphates de chloroéthyle et d'alcoyle (III).* — Nous avons obtenu ces composés en ajoutant aux chlorures correspondants la quantité stoechiométrique d'eau, à froid. L'acide chlorhydrique est éliminé sous vide. Il reste des sirops incolores, indistillables, donnant cependant des dosages satisfaisant de phosphore et de chlore; ils peuvent être dosés potentiométriquement par la soude (pK voisin de 2); par action sur le carbonate de baryum, on obtient des sels qu'on peut purifier par dissolution dans l'eau et reprecipitation par l'alcool.

Le dérivé cétylique (III, R = C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>) a été préparé par la méthode de Christensen, dans laquelle le chlorure d'acide intermédiaire n'est pas isolé.

Les caractéristiques des composés obtenus sont indiquées ci-après. Les points d'ébullition sont mesurés sous une pression de l'ordre de 0,1 mm Hg.

*Chlorure de méthyl(chloroéthyl)phosphoryle (II, R = CH<sub>3</sub>).* É 83°. — Analyse: C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>PCl<sub>2</sub>, calculé %, Cl 36,74; P 16,05; trouvé %, Cl 36,8; P 15,85.

*Phosphate de méthyle et de chloroéthyle (III, R = CH<sub>3</sub>).* — Analyse: C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>PCl, calculé %, Cl 20,31; P 17,75; trouvé %, Cl 20,1; P 17,6.

*Sel de baryum.* — Analyse: C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>P<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Ba, calculé %, Cl 14,43; P 12,78; Ba 28,75; trouvé %, Cl 14,41; P 12,6; Ba 28,4.

*Chlorure d'éthyl(chloroéthyl)phosphoryle (II, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).* É 87°. — Analyse: C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>PCl<sub>2</sub>, calculé %, Cl 34,15; P 14,96; trouvé %, Cl 34,2; P 14,7.

*Phosphate d'éthyle et de chloroéthyle (III, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).* — Analyse: C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>PCl, calculé %, Cl 18,8; P 16,37; trouvé %, Cl 18,71; P 16,2.

*Sel de baryum.* — Analyse :  $C_8H_{18}O_8P_2Cl_2Ba$ , calculé %, Cl 13,83; P 12,09; Ba 26,8; trouvé %, Cl 13,86; P 11,98; Ba 26,75.

*Chlorure de propyl (chloroéthyl) phosphoryle* (II,  $R = C_3H_7$ ). É 94°. — Analyse :  $C_5H_{11}O_3PCl_2$ , calculé %, Cl 32,08; P 14,01; trouvé %, Cl 32,12; P 13,9.

*Phosphate de propyle et de chloroéthyle* (III,  $R = C_3H_7$ ). — Analyse :  $C_5H_{12}O_4P_2Cl_2$ , calculé %, Cl 17,5; P 14,79; trouvé %, Cl 17,6; P 14,7.

*Sel de baryum.* — Analyse :  $C_{10}H_{22}O_4P_2Cl_2Ba$ , calculé %, Cl 13,09; P 11,42; Ba 25,31; trouvé %, Cl 13,1; P 11,75; Ba 25,27.

*Chlorure d'amyl (chloroéthyl) phosphoryle* (II,  $R = C_5H_{11}$ ). É 104°. — Analyse :  $C_7H_{18}O_3PCl_2$ , calculé %, Cl 28,39; P 12,43; trouvé %, Cl 28,45; P 12,2.

*Phosphate d'amyle et de chloroéthyle* (III,  $R = C_5H_{11}$ ). — Analyse :  $C_7H_{16}O_4P_2Cl_2$ , calculé %, Cl 15,39; P 13,44; trouvé %, Cl 15,45; P 13,35.

*Chlorure d'heptyl (chloroéthyl) phosphoryle* (II,  $R = C_7H_{15}$ ). É 116°. — Analyse :  $C_9H_{19}O_3PCl_2$ , calculé %, Cl 25,58; P 11,17; trouvé %, Cl 25,5; P 11,05.

*Phosphate d'heptyle et de chloroéthyle* (III,  $R = C_7H_{15}$ ). — Analyse :  $C_9H_{20}O_4P_2Cl_2$ , calculé %, Cl 12,01; P 12,22; trouvé %, Cl 12,1; P 12,18.

*Phosphate de cétyle et de chloroéthyle* (III,  $R = C_{16}H_{33}$ ). — Analyse :  $C_{18}H_{38}O_4P_2Cl_2$ , calculé %, Cl 7,87; P 7,66; trouvé %, Cl 7,55; P 7,61.

*Hydrazide éthyl (chloroéthyl) phosphorique* (IV,  $R = C_2H_5$ ).

En solution étherée, le chlorure d'éthyl (chloroéthyl)-phosphoryle (1 mole) réagit sur la phénylhydrazine (2 moles) à froid. Après filtration du chlorhydrate de phénylhydrazine, la solution laisse déposer par évaporation des cristaux d'hydrazide (F 76°).

Analyse :  $C_{10}H_{16}O_3N_2PCl$ , calculé %, Cl 14,08; P 11,11; trouvé %, Cl 13,1; P 11,05.

*Ester S-butyl, o—(chloroéthyl) thiophosphorique.* (V,  $R = C_2H_5$ ,  $R' = C_4H_9$ ).

— La solution étherée du chlorure d'éthyl (chloroéthyl)-phosphoryle réagit sur le sel de sodium du butanethiol. Après filtration du chlorure de sodium, on évapore l'éther et on distille le résidu. (É 110°) sous quelques dixièmes de millimètre de mercure).

Analyse :  $C_8H_{18}O_3SPCl$ , calculé %, Cl 13,59; P 11,88; S 11,68; trouvé %, Cl 13,6; P 11,78; S 12,3.

Nous étudions actuellement l'action des bases azotées sur les phosphates acides d'alcoyle et de chloroéthyle.

(\*) Séance du 17 mars 1958.

(1) H. N. CHRISTENSEN, *J. Biol. Chem.*, **13**, 1940, p. 399.

(2) R. R. RENSHAW et G. Y. HOPKINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, **51**, 1929, p. 953-954.



GÉOLOGIE. — *Le Turonien du Mesloula (Algérie orientale).*Note de M. **GEORGES DUBOURDIEU**, présentée par M. Paul Fallot.

Le djebel Mesloula est situé à 40 km à l'Ouest de la frontière algéro-tunisienne et à 115 km au Sud de Bône. Il appartient ainsi à la zone des « Hautes plaines constantinoises », là où les plis simples de l'époque nummulitique sont déformés par un intense diapirisme et recoupés par de nombreux fossés d'effondrement. C'est un massif peu élevé, de dimensions réduites (9 km du Sud-Ouest au Nord-Est sur 2 km de large au maximum), massif constitué par des calcaires récifaux aptiens et très banal à première vue. Il pose néanmoins des problèmes difficiles qui nécessitent une analyse stratigraphique ou lithologique extrêmement délicate. Un Mémoire en cours de rédaction donnera tous détails utiles <sup>(1)</sup>, mais je signale en particulier des poussées tangentielles récentes (post-miocènes ?), poussées ayant singulièrement compliqué les structures observables : il y aurait, en réalité, deux Mesloula superposés, l'un étant charrié de 6 ou 7 km en direction du Sud-Ouest.

Je m'en tiendrai ici à la description sommaire d'une succession encore peu connue dans le Constantinois oriental, un Turonien puissant, complet, et fossilifère à sa partie supérieure.

Il y a trois ans déjà, F. Morel <sup>(2)</sup> a fait connaître entre Tébessa et Morsott la très intéressante série du djebel Belkif, série peu éloignée de celle du Mesloula (30 km au Sud-Sud-Est) et tout à fait comparable, au moins dans ses grandes lignes. Je rappelle les points suivants : 600 à 700 m de sédiments turoniens, de nombreux fossiles parmi lesquels une Ammonite angoumienne, *Coilopoceras requienianum* d'Orb. sp. Mes observations prouvent l'extension vers le Nord du Turonien supérieur, sous-étage non représenté plus à l'Est dans la région de l'Ouenza où j'ai pu constater à sa place une lacune de sédimentation <sup>(3)</sup>.

J'ai relevé la coupe approximative suivante à la bordure sud-est du Mesloula, entre lui et un anticlinal à cœur cénomanien, les collines du Chebka. De bas en haut :

1. Complexe pratiquement azoïque de calcaires et marno-calcaires. La série représente la prolongation occidentale de niveaux ligériens datés à 13 km plus à l'Est, dans le synclinal d'Aïn Chenia <sup>(4)</sup> (environ 300 m).

2. Marnes bleues ou grises, plus ou moins argileuses, contenant localement des plaquettes de calcite à structure « cone in cone ». A leur base, des Ammonites pyriteuses, *Hoplitoides* (?) sp., *Neptychites* sp., *Romaniceras* gr. *deverioides* de Gross. sp., *Tunesites* sp. (300 à 350 m).

3. Mince intercalation de marno-calcaires bleus (quelques mètres).

4. Nouvelle accumulation de marnes. A sa base (ou au sommet des marnes 2), la calcite fibreuse contient des empreintes incontestables d'*Inoceramus sicicensis* Perv. Vers le milieu de la formation, *Coilopoceras requienianum* d'Orb. sp. (250 à 300 m).

5. Deux passées marno-calcaires dont une lumachelle jaune. Les fossiles sont très abondants mais, pour la plupart, ils semblent appartenir à des variétés, des espèces ou même des genres inédits. Il y a des Oursins, des Plicatules, des Huîtres, des Ammonites parmi lesquelles *C. requienianum* (quelques mètres).

6. Marnes très argileuses jaunes à plaquettes de calcite fibreuse (100 à 150 m).

7. Nouvelle lumachelle. En particulier, *Plicatula* gr. *fourneli* Coquand-*ventilabrum* Coquand, *Natica* cf. *bulbiformis* Sowerby (0,50 m).

8. Marnes grises contenant peut-être le passage au Sénonien (environ 250 m).

Le Turonien du Mesloulà atteint au moins 1 km d'épaisseur.

Le terme 1 est daté du Ligérien par assimilation lithologique. La base des marnes 2 appartient au Ligérien supérieur, les niveaux 4 et 5 sont angoumiens, le niveau 7 se rapporte très probablement à la fin du Turonien.

La lumachelle inférieure (5) est datée de l'Angoumien par le *C. requienianum* mais on arrive exactement au même résultat à l'aide de méthodes statistiques utilisant tous les autres fossiles recueillis, soit plus d'une centaine d'individus. Ce fait est remarquable puisque la faune considérée se compose essentiellement d'organismes inédits. Voici donc, en quelques mots, la manière de procéder. L'âge probable de chaque forme nouvelle (ou non reconnue) est établi en se référant aux répartitions stratigraphiques des espèces classiques les plus voisines. Si, par exemple, une Huître indéterminée se rapproche de trois Huîtres connues à des époques très différentes, je lui attribue un âge intermédiaire et, par mesure de sécurité, une assez grande longévité.... Naturellement, tous les cas imaginables peuvent se présenter et l'on est conduit, en pratique, à faire des hypothèses sur les filiations des espèces. Mais les erreurs commises ne sont pas à sens unique et le regroupement de tous les organismes sur un tableau à deux entrées (liste des espèces récoltées, longévité supposée de chacune d'entre elles) fait apparaître une bande de fréquence maximale correspondant à l'âge le plus probable de la faune étudiée. On parvient d'ailleurs à une conclusion identique en examinant non plus les fossiles réels dont la répartition verticale est inférée, mais les types de référence dont la signification stratigraphique est parfaitement connue : il faut alors rechercher une zone moyenne, intermédiaire entre les disparitions des espèces anciennes et les apparitions des espèces plus jeunes.

Deux remarques pour finir.

A proximité immédiate du Mesloula, les marnes 2 sont légèrement discordantes sur du Cénomanien terminal, antérieurement déformé, puis dégradé par une érosion sous-marine. Ce qui permet d'attribuer au Ligérien la phase orogénique post-cénomanienne des géologues algéro-tunisiens. En étudiant la région de l'Ouenza <sup>(5)</sup>, j'avais placé cette perturbation tectonique dans le Turonien supérieur mais on peut concevoir néanmoins que l'anomalie est également ligérienne au voisinage de la Tunisie : il suffit d'imaginer que la subsidence du bassin crétacé est un phénomène strictement tectonique, c'est-à-dire en relation avec des causes actives, internes et indéterminées <sup>(6)</sup>.

(<sup>1</sup>) La publication de ce travail est prévue au Service de la Carte géologique de l'Algérie.

(<sup>2</sup>) *Étude géologique du djebel Belkif, Diplôme d'Études supérieures*, Alger, 1955. Le Mémoire de F. Morel va paraître incessamment à la Carte géologique de l'Algérie.

(<sup>3</sup>) G. DUBOURDIEU, *Publ. Serv. Carte géol. Algérie, bull. n° 10*, Alger, 1956, p. 329 et suiv.

(<sup>4</sup>) G. DUBOURDIEU, *loc. cit.*, p. 335-338.

(<sup>5</sup>) G. DUBOURDIEU, *loc. cit.*, p. 357.

(<sup>6</sup>) Il m'est impossible de développer ici ce point de vue et je note simplement les faits suivants : au Mesloula, déformation sensible puis subsidence forte ; à l'Ouenza, absence de mouvements décelables au Turonien inférieur, mais ensuite lacune de sédimentation, explicable éventuellement par un arrêt de subsidence ; il y a peut-être un lien — ou plus précisément une cause commune — entre les intensités de subsidence et une certaine tendance à la compression orogénique.

GÉOLOGIE. — *Sur la flore fossile du bassin houiller de Carmaux*. Note de M<sup>lle</sup> JEANNE DOUBINGER et M. PIERRE VETTER, présentée par M. Pierre Pruvost.

La série houillère de Carmaux, dont l'épaisseur ne dépasse pas 500 à 600 m, comprend 15 à 20 couches exploitées par quatre sièges. Des listes paléobotaniques ont été publiées antérieurement par Caraven-Cachin <sup>(1)</sup> et A. Loubière <sup>(2)</sup> ; de plus, des déterminations dues à P. Bertrand sont consignées dans une étude de M. P. Pruvost <sup>(3)</sup>, restée malheureusement inédite. Au cours des dernières années, nous avons entrepris des récoltes méthodiques au toit des veines ; la flore est abondante et assez variée, elle comprend plus de 50 espèces :

PÉCOPTÉRIDÉES : *Pecopteris* cf. *arborescens* Schloth., *P. bioti* Brong., *P. bredovi* Germ., *P. candollei* Brong., *P. cf. clintoni* (Lesq.) White, *P. (Asterotheca) cyathea* Schloth., *P. cyathea* Schloth. (abondant), *P. daubreei* Zeill., *P. feminaeformis* Schloth., *P. hemitelioides* Brong., *P. lamurensis* Heer., *P. oreopteridia* Brong., *P. plumosa dentata* (Artis) Brong.,



*P. (Acitheca) polymorpha* Brong., *P. polymorpha* Brong. et sa forme *minor* P. Corsin (très abondant), *P. saræpontana* Stur., *Ptychocarpus unitus* Kids. *P. unita* Brong. (abondant), *P. waltoni* P. Corsin, *Pecopteris* fertiles, *Caulopteris varians* Zeill.

ALÉTHOPTÉRIDÉES : *Alethopteris friedeli* Bert., *A. grandini* Brong., *Callipteridium gigas* Gutb., *C. pteridium* Schloth. (fréquent).

NEUROPTÉRIDÉES : *Neuropteris cordata* Brong., *Odontopteris reichi* Gutb., *O. minor-zeilleri* Pot., *Cyclopteris* : formes à bords entiers et formes à bords laciniés, *Linopteris neuropteroides* Gutb., *Mixoneura* sp.

SPHÉNOPTÉRIDÉES : *Renaultia chærophylloides* Brong. (fréquent), *Rhaconopteris gomesiana* Teix.

MARIOPTÉRIDÉES : *Dicksonites pluckeneti* Schloth. (abondant), *Pseudomariopteris busqueti* Zeill., *Ps. ribeyroni* Zeill., *Mariopteris* sp.

SPHÉNOPHYLLÉES : *Sphenophyllum* cf. *costæ* Sterz., *Sph. emarginatum* Brong., *Sph. oblongifolium* Germ. et Kaulf. (abondant), *Sphenophyllotachys* sp.

CALAMARIÉES : *Annularia sphenophylloides* Zenk. forme normale et forme plus grande, *A. stellata* Schloth., *Asterophyllites equisetiformis* Schloth., *Calamites suckowi* Brong., *Calamostachys* sp., *Equisetites* sp., *Macrostachya carinata* Germ.

CORDAÏTALES : *Cordaïtes lingulatus* Gr. Eu., *Poacordaïtes linearis* Gr. Eu., *Cordaianthus* sp.

SIGILLARIÉES : *Sigillaria brardi* Brong., *S. ichtyolepis* Stern., *Sigillaria candollei* Brong. (*S. rugosa* Brong.-Koehne), Sigillaires cannelées, *Syringodendron* sp., *Stigmara ficoïdes* Brong.

INCERTÆ SEDIS : *Dicranophyllum gallicum* Gr. Eu., *Aphlebia* cf. *germari* Zeill., *Aphlebies* diverses, fructifications, rachis.

Dans toute la série houillère, la répartition de la flore est assez homogène et les espèces banales du Stéphanien prédominent nettement. Toutefois, on constate :

1° L'existence de plusieurs espèces westphaliennes habituellement connues dans le Stéphanien A : *P. lamurensis*, *P. saræpontana*, *L. neuropteroides*, *R. chærophylloides*, *Sph. emarginatum*, *S. candollei*.

2° La présence simultanée d'*O. reichi* et de *O. minor-zeilleri*. Cette dernière espèce étant très répandue dans certains bassins stéphanien.

3° La fréquence relative de *P. femineiformis* et de *P. waltoni*, communs dans le Stéphanien B et C, mais déjà signalés par M. P. Corsin (1) dans le Stéphanien A du bassin Sarro-Lorrain (Assise de Sarrelouis).

La flore de Carmaux présente donc des affinités certaines avec celle du Stéphanien A de la Loire (2), du Gard et de la Lorraine. Aussi est-ce à cette division du Stéphanien que nous proposons d'attribuer l'ensemble



de la formation considérée. Cette conclusion confirme celle à quoi était parvenue Paul Bertrand en 1942 <sup>(3)</sup>.

En outre, il convient de noter que le bassin de Carmaux est le seul dépôt d'âge stéphanien inférieur connu dans la région Ouest et Sud-Ouest du Massif Central.

(<sup>1</sup>) *Paléobotanique, Flore fossile des terrains houillers du Tarn*, 1902, Masson, Paris.

(<sup>2</sup>) *Comptes rendus*, 183, 1927, p. 75.

(<sup>3</sup>) *Observations géologiques sur le gisement houiller de Carmaux*, 1942 (Note dactylographiée).

(<sup>4</sup>) *Ét. gîtes Min. France, Bassin houiller Sarre et Lorraine, Pécoptéridées*, p. 303 et 358.

(<sup>5</sup>) P. CORSIN, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 117.

(Service Géologique des Houillères du Bassin d'Aquitaine.)

### GÉOLOGIE. — Le récif Argovien de Courchamp (Côte-d'Or).

Note de M<sup>me</sup> LOUISE BEAUVAIS, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'étude d'un récif-type du Jurassique supérieur dans la Côte-d'Or, permet de préciser, grâce aux ammonites, l'âge argovien inférieur de ces formations.

Une formation récifale à Madrépores s'étend sur le territoire compris entre les villages de Courchamp, Chaume, Montormentier et Sacquenay (Côte-d'Or) <sup>(1)</sup>.

Le chemin de terre qui gravit la colline du Peuplier, au Sud de Courchamp, la falaise abrupte du flanc Nord de cette colline et le caniveau de la route de Courchamp à Sacquenay ont permis de relever, de haut en bas, la coupe suivante :

4. Calcaire oolithique blanc.

3. Le récif dans la masse duquel j'ai recueilli *Vertebraliceras vertebrale* Sow. <sup>(2)</sup>, caractéristique de l'Argovien inférieur, est constitué par un calcaire très recristallisé, formé essentiellement par des colonies de Polypiers imbriquées les unes dans les autres : *Microsolena exigua* Koby, *Microsolena fromenteli* Koby, *Microsolena* cf. *cæsar* Et., *Dimorpharea* sp., *Thamnasteria gracilis* Goldf., *Stylina bernardina* d'Orb. Ce récif renferme, à sa base, un niveau à Térébratules : *Waldheimia delemontana* Opp., *Terebratula* cf. *bourgueti* Et., *Terebratula* cf. *gesneri* Et., *Terebratula sella* Leym., des radioles de *Cidaris florigemma* et *Glypticus hieroglyphicus*.

2. Calcaire marneux de la base de l'Argovien, équivalent du calcaire à chailles à *Perisphinctes* (*Alligaticeras*) *birmensdorfensis* Mæsch., *Vertebraliceras* cf. *vertebrale* Sow. et *Perisphinctes* cf. *navillei* de Riaz, des environs de Champlitte (Haute-Saône).

1. Marnes de l'Oxfordien sur lesquelles est bâti le village de Courchamp.

Le fossé longeant la route de Courchamp à Chaume montre la partie supérieure du récif (niveau 3 de la coupe précédente) sur une longueur

d'environ 2 km. Le calcaire sublithographique beige, en plaquettes, à nombreux Polypiers, alterne avec un calcaire plus ou moins oolithique à Huîtres, nombreuses Térébratules, Nérinées, tiges d'Encrines, Cidaris et *Hemicidaris crenularis* Agass. Les Madrépores de ce niveau sont : *Microsolena fromenteli* Koby, *Microsolena julii* Et., *Dimorpharea* sp., *Stylina echinulata* M. Edw., *Stylina tubulifera* Phill., *Adelocoenia* sp., *Heliocoenia* sp., *Stylosmilia michelini* M. Edw., *Isastrea bernensis* Et., *Isastrea explanata* Goldf., *Andemantastrea* aff. *consobrina* d'Orb. sp., *Epismilia haimeii* de From., *Clausastrea parva* Th. et Et., *Brachyseris* cf. *curtata* Et. sp.

A 300 m de la bifurcation de la route de Sacquenay avec la route de Chaume, une carrière ouverte dans le récif argovien permet d'y observer la coupe suivante :

c. A la partie supérieure, un calcaire blanc, marneux, oolithique à Nérinées.

b. Le passage insensible du calcaire marneux au calcaire oolithique blanc qui contient une lentille récifale de 2 m de long sur 0,50 m de hauteur environ, constituée de Polypiers dendroïdes appartenant à des genres nouveaux qui seront décrits et figurés ultérieurement. On trouve également à ce niveau : *Thamnasteria dendroïdea* Lamx., *Adelocoenia* sp., *Stylina* sp., *Stylosmilia michelini* M. Edw. et H., *Isastrea explanata* Goldf., *Clausastrea parva* Th. et Et. et *Fungiastrea* All. sp.

a. A la base, un calcaire blanc, marneux, sublithographique, en bancs de 10 à 30 cm d'épaisseur, contenant *Isastrea explanata* Goldf., *Valliseris* All. sp.

Entre Courchamp et Montormentier, aux lieux dits « les Vèvres » et « en Bel Air », une tranchée destinée à des canalisations de gaz, a donné la possibilité d'examiner avec précision le passage de l'Oxfordien supérieur au récif argovien inférieur. On observe de haut en bas :

3. Le récif argovien, formant la falaise, qui présente :

b. A son sommet, des bancs de calcaire sublithographique plus ou moins recristallisé, de faciès identique à celui de la route de Courchamp à Chaume, renfermant des Polypiers nombreux ;

a. A sa base, un calcaire cristallisé à *Microsolena* sp., *Thamnasteria* cf. *gillieronii* Koby, *Montlivaltia langi* Koby, *Thecosmilia* cf. *furcata* Koby, *Terebratula* sp.

2. Un calcaire tendre gris-jaunâtre, très marneux, à chailles siliceuses, représentant le niveau le plus inférieur de l'Argovien.

1. Les marnes oxfordiennes gris foncé.

*Conclusion.* — Cet ensemble d'observations fixe au récif de Courchamp un âge argovien inférieur certain ; ce résultat est valable pour tous les récifs de la région qui avaient été, jusqu'à présent, attribués au Rauracien.

(<sup>1</sup>) Région située dans le quart Nord-Ouest de la carte topographique de Gray au 1/50 000<sup>e</sup> et sur la carte topographique d'Is-sur-Tille au 1/20 000<sup>e</sup>, n° 7-8.

(<sup>2</sup>) Les déterminations d'Ammonites ont été faites par H. Tintant.

GÉOLOGIE. — *Les formations cristallophylliennes de la chaîne de Belledonne dans la vallée de la Romanche (Isère)*. Note de MM. **ROBERT MICHEL** et **PAUL BERTHET**, transmise par M. Léon Moret.

Entre Rochetaillée et Vizille la Romanche traverse la chaîne de Belledonne en une profonde cluse orientée Ouest-Sud—Ouest-Est-Nord-Est; elle fournit ainsi, sur 20 km environ, une coupe remarquable des formations cristallophylliennes antéhouillères qui n'avaient plus été étudiées, dans ce secteur, depuis les levés de P. Termier (Feuille Vizille au 1/80 000°, 1913). Des levés récents au 1/20 000° et une étude pétrographique détaillée des schistes cristallins nous permettent de distinguer, d'Ouest en Est, trois ensembles lithologiques principaux ou « groupes cristallophylliens » :

1. *Groupe de Vizille*. — De Vizille à Séchilienne on a, sur 3 km, des alternances de bancs de leptynites et de gneiss albitiques avec quelques passées de micaschistes à deux micas. Le pendage de l'ensemble est de 70 à 80° Est-Sud-Est. Ces roches dérivent du métamorphisme d'une série sédimentaire formée de grès argileux ou d'arkoses alternant avec des schistes.

L'étude pétrographique montre que les leptynites et les gneiss sont albitisés. L'albite  $An_{0-4}$  s'y présente en phénoblastes xénomorphes arrondis incluant poeciliquement des débris de tous les minéraux constitutants. Dans les leptynites, cette albite de néoformation est complètement indépendante de l'oligoclase, plus ou moins séricitisé, qui fait partie intégrante du fond originel de la roche. En outre, cette albite est toujours indemne de déformation, alors que toutes les roches du groupe montrent presque constamment des signes plus ou moins accentués de cataclase. L'albitisation résulte donc d'une métasomatose sodique tardive, accompagnée probablement d'apports borés comme en témoigne la présence fréquente de baguettes de tourmaline. Les gneiss albitiques sont donc d'anciens micaschistes à deux micas qui ont été albitisés, à l'exception de quelques bancs encore à l'état de micaschistes francs.

Ces faciès montrent, en outre, une rétro-morphose nette qui se traduit par la séricitisation des anciens plagioclases (dans les leptynites), par la chloritisation de la biotite, par la néoformation de pennine et de séricite et par la recristallisation du quartz.

Zonéographiquement, le groupe de Vizille appartenait donc à la zone de métamorphisme des Micaschistes inférieurs, mais il a subi ultérieurement l'empreinte d'un second métamorphisme, moins « profond » puisque les paragenèses dont il est responsable caractérisent la zone de métamorphisme des Micaschistes supérieurs. C'est ce second métamorphisme qui a été accompagné, et probablement suivi, par la métasomatose sodique. Il n'y a pas, dans ce secteur, d'arguments formels pour préciser l'âge de

ce second métamorphisme; cependant le caractère post-cinématique de l'albite, la présence d'albite et de tourmaline de néoformation dans le Trias de couverture, nous font admettre, pour l'instant, un âge alpin.

2. *Groupe de Séchilienne*. — A l'amont de Séchilienne, sur 1 km de longueur environ, la vallée se rétrécit en gorges (portes de l'Oisans) entaillées dans des amphibolites compactes. Au delà du pont de Gavet, ces roches passent peu à peu à des leptynites qui affleurent sur la rive gauche sur près de 2 km et qui se coincent assez rapidement vers le Nord-Est. L'ensemble de ces faciès présente un pendage modéré de 30 à 45° Ouest-Nord-Ouest.

Dans les Portes de l'Oisans le faciès dominant est celui de bancs massifs d'amphibolites à hornblende et actinote; le plagioclase, lorsqu'il est présent, est totalement saussuritisé; le quartz, la zoïsite, l'épidote, la chlorite, la biotite plus ou moins chloritisée, le sphène, sont plus ou moins abondants. Ces bancs sont séparés par des gneiss amphiboliques et chloriteux, plus rarement par des lits de leptynites. Ces faciès intercalaires prennent une importance croissante vers l'Est, ménageant ainsi un passage continu aux leptynites sous-jacentes de Gavet. Ces dernières renferment, au sein d'une mésostase quartzo-feldspathique très pauvre en phyllites (chlorite, chlorobiotite) des porphyroblastes résiduels (quartz corrodé, oligoclase plus ou moins altéré).

L'origine première de ces faciès est assez difficile à préciser, surtout en l'absence d'analyses chimiques. Cependant, le mode de gisement des amphibolites et leur richesse en titane conduisent à admettre pour ces roches une origine volcanique basique, tandis que les leptynites de Gavet, caractérisées par des minéraux résiduels typiques, peuvent être interprétées, soit comme des tufs volcaniques acides remaniés, soit comme des grès pyroclastiques.

Le groupe de Séchilienne présente une rétro-morphose tout à fait analogue, par ses caractères et par les conditions dans lesquelles elle s'est opérée, à celle du groupe de Vizille; par contre, les phénomènes métasomatiques y sont moins développés, en particulier dans les amphibolites.

3. *Groupe de l'Aveyna*. — La fin de la cluse, jusqu'à Rochetaillée, est surtout occupée par des migmatites amphiboliques hétérogènes à texture épibolique. Vers le sommet du groupe, dans le haut versant droit de la vallée, ces roches passent aux amphibolites normales du groupe de Séchilienne qui leur sont ici directement superposées. Vers la base du groupe, elles reposent sur des gneiss à deux micas, ce qui dénote un gisement stratoïde. D'ailleurs les septa de micaschistes à deux micas, vers le haut, et de gneiss à deux micas, vers le bas, ne sont pas rares dans le groupe, ce qui permet de situer facilement la coupure zonéographique entre les



zones des Micaschistes inférieurs et des Gneiss supérieurs. En outre, dans la région de Livet, on note plusieurs affleurements d'un granite à grain fin, à plagioclases automorphes, très pauvre en feldspath potassique. Son mode de gisement, de type chonolitique, et ses relations avec les migmatites encaissantes, permettent de l'interpréter comme une granite tardimigmatique.

Les effets de la rétromorphose, analogues à ceux décrits plus haut, sont très nets dans tous les faciès de la partie supérieure du groupe; par contre, dans la partie inférieure, ils deviennent de plus en plus sporadiques; à la base du groupe, en particulier dans les gneiss, on ne trouve plus qu'une séricitisation très légère du plagioclase, la biotite demeurant stable : on atteint donc là, à l'extrémité orientale de la coupe, les faciès les plus « profonds » de la série.

L'ensemble des groupes de Séchilienne et de l'Aveyna dessine un anticlinal dont l'axe passe approximativement par Livet et qui est suivi, à l'Est, par un vaste synclinal; ce dernier vient buter, par contact anormal, au Nord de Rochetaillée, contre la bande de micaschistes et de leptynites du versant droit de la vallée de l'Eau d'Olle.

Les relations mutuelles entre ces divers groupes cristallophylliens s'établissent de la façon suivante : le groupe de l'Aveyna représente la base visible de la série cristallophyllienne de la Romanche et le groupe de Séchilienne lui est zonéographiquement et stratigraphiquement sus-jacent; par contre, la limite entre les groupes de Séchilienne et de Vizille est jalonnée par un important accident tectonique, accompagné de mylonites, de sorte qu'il est impossible de préciser si le groupe de Vizille se superpose normalement aux groupes sous-jacents.

Quoi qu'il en soit, cette étude confirme la coupure de la chaîne de Belledonne en deux « rameaux » (P. Lory), l'un externe correspondant au groupe de Vizille, l'autre interne correspondant aux groupes de Séchilienne et de l'Aveyna. Mais cette coupure, jusqu'ici localisée dans la « cicatrice synclinale de Fau-Laurent », doit être reportée nettement plus à l'Est, à l'aplomb de Séchilienne. On a là une dislocation majeure du socle cristallophyllien, probablement très ancienne mais ayant joué lors des mouvements alpins (Trias pincé dans la fracture); quant au synclinal houiller de Fau-Laurent, il pourrait sans doute être interprété comme jalonnant l'axe du rameau externe dont la structure synclinale a été démontrée récemment (C. Bordet, *Thèse*) plus au Nord.

SÉDIMENTOLOGIE. — *Évolution de la rive orientale de l'étang de Leucate-Salses*. Note de M. **ANDRÉ RIVIÈRE** et M<sup>lle</sup> **SOLANGE VERNHET**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Compte tenu de l'existence de hauts-fonds partageant l'étang en deux bassins, l'évolution de la rive orientale dépend essentiellement de l'importance relative des apports d'origine marine à travers les « graus » et des transits littoraux complexes résultant de l'action des vents des secteurs Nord et Nord-Ouest.

L'étang de Leucate est partagé en deux bassins par une zone de hauts-fonds (seuil de la Rascasse), traversant la nappe d'eau du Sud-Est au Nord-Ouest, des Dindilles à Pedro, sur l'emplacement présumé des anciennes levées de cailloutis, dont nous avons montré qu'elles correspondent probablement à un bras périlittoral de l'Agly flandrien <sup>(1)</sup>.

Sauf le « grau » de Leucate, qui reste fonctionnel pendant de longues périodes, les anciennes passes du cordon sont obstruées depuis longtemps, mais peuvent néanmoins, par gros temps de l'Est ou du Sud-Est, être franchies par les eaux marines. Ces invasions apportent des masses considérables de sédiments d'origine marine littorale qui s'étalent en larges deltas à l'intérieur de l'étang.

Par suite peut-être de la topographie littorale, il ne semble pas se produire de courants de déchirement ou « rip currents » de Shepard sur la rive Est de l'étang et le seul courant de compensation (« undertow ») observé, dans la corne Sud, s'estompait dans l'herbier à *Ruppia*, à quelques mètres du rivage.

Les tempêtes du Nord et du Nord-Ouest soulèvent des houles courtes et creuses dont le fetch (aire d'efficacité du vent) et la puissance s'accroissent du Nord au Sud, donnant lieu, le long de la rive Est de l'étang, à d'actifs transports par « courants de vagues ».

Dans la corne Nord-Est de l'étang et jusqu'au grau de Leucate, la faiblesse du fetch, l'importance des apports occasionnels qui se font par les anciennes passes et le fait que le propre delta du grau de Leucate est un obstacle majeur, rendent la sédimentation prédominante, malgré des traces d'érosions accidentelles.

Le delta du grau de Leucate s'étend sur plusieurs centaines de mètres et son influence se fait sentir loin vers l'Ouest dans la granulométrie des fonds qui demeurent fermes à grande distance du rivage. L'entraînement par les courants de vagues des sables de ce delta est à l'origine du développement de la flèche sédimentaire du « Corrège » qui, surélevée par un étroit cordon dunaire, s'étend sur près de 3 km de distance en direction Sud-Sud-Ouest. Vers son extrémité, elle s'infléchit par angles successifs (correspondant à autant de crochons de réfraction imbriqués) jusqu'à se

terminer par une mince pointe sableuse qui, s'allongeant en direction Sud-Est, tend à fermer l'étroite et longue lagune comprise entre le Corrège et le cordon littoral. Le long du Corrège, la proportion du matériel détritique d'origine marine externe diminue du Nord au Sud, au fur et à mesure que s'accroît l'importance du matériel coquillier qui joue un rôle prépondérant dans la sédimentation sableuse des zones internes de l'étang. Bien que le Corrège puisse être actuellement considéré comme stable, il présente des traces d'érosion qui sont peut-être la conséquence d'une réduction récente des apports du grau.

En bordure du Corrège, les fonds sont très plats et, en dehors de l'étroite zone d'action des courants de vagues, le transit sédimentaire se fait par le mouvement de dunes sous-marines qui cheminent vers le Sud, sous l'action directe des vagues du Nord ou du Nord-Ouest <sup>(2)</sup> et peut-être aussi sous celle de la dérive générale des eaux qui se produit dans ces mêmes conditions. Ces formations apparaissent immédiatement au Sud du grau de Leucate et sont d'abord de petites dimensions et voisines du rivage.

Certaines lui sont parfois contiguës et leur extrémité tend à s'incurver en formant des crochets de réfraction parfois très accentués. Au fur et à mesure qu'elles progressent vers le Sud, les dimensions unitaires s'accroissent avec l'apport de sable coquillier, sans toutefois que la hauteur atteigne beaucoup plus de 20 cm. Un kilomètre au Sud-Sud-Est du grau, leur distance au rivage atteint 50 à 100 m et elles ont tendance à se réunir en donnant des hauts-fonds sableux aux contours irréguliers dont les dimensions horizontales sont de l'ordre de plusieurs dizaines de mètres. Leur cheminement se poursuivant suivant l'orientation initiale, ces constructions sédimentaires mobiles s'écartent du Corrège à partir du point où cette flèche s'infléchit vers l'Est. Au terme de leur progression, elles atteignent, loin des rivages, l'immense zone de remblayage qui s'est constituée au Nord du seuil de la Rascasse, entre celui-ci et le cordon littoral. Elles finissent par former là, au milieu des vasières, d'immenses atterrissements sableux <sup>(3)</sup>, émergents en période de basses eaux.

A l'Est de cette région d'intense sédimentation, la rive présente un parallélisme presque absolu avec le bord Ouest du Corrège. Sur les photographies aériennes, elle apparaît comme le rivage d'une ancienne flèche sédimentaire formée dans des conditions identiques à celles que nous venons d'étudier. Toutefois, les graus dont les apports ont permis le développement de cette construction sédimentaire, débouchent aujourd'hui dans la lagune étroite du Corrège où le fetch est trop réduit pour qu'un transit littoral notable puisse s'établir en direction du Sud. L'ablation littorale due aux courants de houle le long du Cap de Front n'est plus compensée, et ceci explique l'érosion littorale déjà très sensible,



érosion que les riverains s'efforcent de ralentir par la construction d'épis de varech.

Les sédiments entraînés par les courants littoraux et la dérive générale des eaux viennent constituer une sorte de delta allongé à l'intérieur du plan d'eau protégé par les îles des Dindilles, plan d'eau dont les passes Nord et Ouest sont presque complètement atterries.

Au Sud de l'embouchure, assez facilement reconnaissable, de la lagune que bordait la flèche du Cap de Front, le bord du cordon littoral est, probablement encore, celui d'une autre flèche littorale ayant, comme les précédentes, isolé une lagune dont le comblement, peut-être en partie éolien, rend indiscernables les contours primitifs. L'abri des Dindilles fait que cette côte a plutôt tendance à s'atterrir qu'à s'éroder. Au Sud des Dindilles, le rivage de l'étang semble correspondre à un tombolo venu s'appuyer à l'îlot de cailloutis qui constitue la « pointe des anciens Salins de France ».

La rive Ouest de ce tombolo a pris une direction à peu près parallèle aux vagues dominantes, correspondant à *la moindre activité des transports par courants de vagues*. L'absence d'ablation longitudinale explique le fait que les apports minimes qui peuvent venir de la zone des Dindilles suffisent à compenser l'érosion transversale qui doit être d'autant plus réduite que, dans cette région de l'étang, les fonds sont, dans leur ensemble, en voie de sédimentation. Cette faiblesse des mouvements sédimentaires le long de la côte Ouest du tombolo permet de comprendre pourquoi les transports qui se produisent par tempête du Sud-Est, le long de la côte Sud de la pointe des « Salins de France », ont pu construire une flèche de cailloutis paradoxalement orientée, en direction Nord-Ouest, presque en sens inverse des vents dominants et régnants.

Au Sud de cette pointe, s'ouvre un golfe qui forme la corne Sud-Est de l'étang et vers lequel convergent, sans retour possible, l'ensemble des apports que le cheminement littoral le long des côtes Est et Sud de l'étang et la dérive générale des eaux, amènent dans cette région <sup>(3)</sup>. Les atterrissements y sont rapides. Il est remarquable que la limite des hauts-fonds y soit à la fois parallèle à la direction du tombolo et des vagues dominantes aussi bien qu'à la limite occidentale des hauts-fonds que nous avons décrits au Nord-Est du seuil de la Rascasse. Tout semble se passer comme si ce seuil avait, depuis longtemps, joué presque le rôle d'un véritable rivage pour le bassin Nord de l'étang.

(<sup>1</sup>) A. RIVIÈRE et S. VERNHET, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 6<sup>e</sup> série, 6, 1956, p. 1001-1019.

(<sup>2</sup>) S. VERNHET, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1268.

(<sup>3</sup>) A. RIVIÈRE et S. VERNHET, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1134.



PHYSIQUE DU GLOBE. — *Sur le rôle joué par les ions dans le phénomène de la surfusion de l'eau.* Note de M. CAMILLE LAFARGUE, présentée par M. Charles Maurain.

De nombreuses expériences nous ont amené à conclure que, dans certains cas, les ions peuvent diminuer la surfusion de l'eau.

*Principe des expériences.* — Nous avons comparé la surfusion de gouttelettes de même volume d'une eau pratiquement dépourvue d'ions étrangers et de solutions diluées (N/100) de sels minéraux, préparées à partir de cette eau. La température normale de congélation de ces échantillons étant 0° C, à moins de 1/20° de degré centigrade près, l'examen des températures auxquelles se produit la congélation effective des gouttes renseigne sur l'effet perturbateur des ions dans le phénomène de la surfusion de l'eau.

*Préparation des échantillons.* — Pour obtenir de l'eau débarrassée des dernières traces de gaz carbonique et de sels minéraux, nous l'avons filtrée, à l'abri de l'air, sur un mélange intime de deux résines échangeuses d'ions (cationiques et anioniques), se présentant sous la forme de petits grains sphériques de quelques dixièmes de millimètre de diamètre <sup>(1)</sup>.

La mesure, par la méthode du pont de Kohlrauch, de la conductibilité électrique des échantillons d'eau obtenus nous a servi de test pour apprécier leur degré de pureté. Étant donné leur faible conductibilité électrique, et par suite les faibles risques de polarisation, le pont fut alimenté à la fréquence de 50 c/s <sup>(2)</sup>. La résistivité spécifique à 20° C des échantillons d'eau obtenus, mesurée avec une précision de 1 %, fut trouvée de l'ordre de 20 M  $\Omega$ -cm.

Ces échantillons furent conservés à l'abri de l'air dans des récipients en silice pure fondue, dont les parois avaient été, au préalable, soigneusement hydrofugées à l'aide d'une huile de silicone convenable. Les solutions salines, au centième normales, de ClLi, ClNa, ClK, ClRb, ClCs, ClNH<sub>4</sub>, Cl<sub>2</sub>Mg, etc. furent préparées à partir de ces échantillons et conservées avec les mêmes soins.

*Conduite des expériences.* — Les gouttelettes, de volume calibré (20  $\mu$ l), furent surfondues à l'abri de l'air, conformément à une méthode que nous avons déjà décrite <sup>(3)</sup>. En aucun moment, elles ne furent en contact avec l'air. Toutes les expériences portèrent sur des échantillons fraîchement obtenus, ayant seulement quelques heures d'existence. Les températures de congélation furent repérées à 0,5° C près.

*Résultats.* — Les résultats expérimentaux présentent une forte dispersion. Les conclusions doivent donc porter sur un grand nombre d'obser-

ventions pour avoir une signification. Quelques centaines d'expériences sont nécessaires pour permettre de calculer la fonction  $N(T)$  représentant, pour un échantillon donné, le pourcentage de gouttes qui sont congelées à la température  $T$ . La connaissance de la fonction  $N(T)$  nous a permis de déterminer, pour chaque échantillon, l'intervalle de températures  $(T, T')$ ,  $T > T'$ , tel que : 10 % seulement des gouttes congèlent au-dessus de la température  $T$ ; 10 % seulement des gouttes congèlent au-dessous de la température  $T'$ ; autrement dit, tel que 80 % des gouttes congèlent entre les températures  $T$  et  $T'$ . Cette façon de présenter les résultats expérimentaux s'est révélée la plus significative. Nous rapportons, ci-dessous, les valeurs trouvées pour divers échantillons :

Échantillon.	Intervalle $(T, T')$		Amplitude de $(T, T')$ (°C).
	(°C).	(°C).	
Eau pure.....	-15,4	-20,8	5,4
Solutions N/100 de :			
Chlorure de lithium.....	-9,2	-14,0	4,8
» de sodium.....	-9,3	-13,5	4,2
» de potassium.....	-9,5	-15,3	5,8
» de rubidium.....	-9,1	-14,8	5,7
» de césium.....	-8,4	-13,7	5,3
» d'ammonium.....	-8,9	-14,6	5,7
» de magnésium.....	-9,0	-14,9	5,9

On constate que l'intervalle  $(T, T')$  est sensiblement le même pour toutes les solutions salines utilisées. Il peut être pris égal à  $(-9,1 \pm 0,2^\circ \text{C}, -14,5 \pm 0,6^\circ \text{C})$  (valeurs moyennes).

Pour l'eau pure, par contre, les températures  $T$  et  $T'$  sont nettement plus basses (de  $6^\circ \text{C}$  environ).

Il est intéressant de noter que, dans tous les cas, l'amplitude de l'intervalle  $(T, T')$  est du même ordre :  $5,4 \pm 0,4^\circ \text{C}$ .

*Conclusions.* — Ces résultats démontrent, de façon indiscutable, que les ions peuvent, dans certains cas, diminuer la surfusion de l'eau. Toutefois, le fait que des ions tels que  $\text{Li}^+$  et  $\text{Cs}^+$ , dont les rayons ioniques sont très différents <sup>(1)</sup>, puissent se comporter de la même façon, semble prouver que les ions n'interviennent pas seuls dans le mécanisme de la congélation. De nombreuses expériences ont été effectuées en vue de compléter ces conclusions. Elles feront l'objet d'une autre Publication.

<sup>(1)</sup> Il est très difficile de se débarrasser des dernières traces de gaz carbonique et de sels minéraux par des distillations (ou des congélations) successives. Ainsi, de l'eau tridistillée à l'abri de l'air dans un appareillage en silice pure fondue a une résistivité spécifique qui est de l'ordre de  $2 \text{ M}\Omega\text{-cm}$  à  $20^\circ \text{C}$ .

<sup>(2)</sup> On peut alors compenser aisément les capacités parasites du circuit de mesure et obtenir un bon équilibre du pont.

(<sup>3</sup>) C. LAFARGUE, *Proc. Roy. Met. Soc.*, Cent. Number, 1950, p. 61. La vitesse de refroidissement adoptée pour ces expériences fut de l'ordre de 0,4° C/mn.

(<sup>4</sup>) Pour fixer les idées, les rayons ioniques de Li<sup>+</sup> et de Cs<sup>+</sup> ont pour valeurs respectives : 0,78 et 1,65 Å.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de l'indole sur la destruction des auxines en relation avec la sénescence cellulaire.* Note de M. PAUL ÉMILE PILET, présentée par M. Raoul Combes.

L'indole freine la destruction des auxines (et ceci d'autant plus fortement que sa concentration est plus élevée) lorsque les tissus sont âgés (taux d'auxines endogènes faible; auxines-oxydases très actives). Par contre, son application demeure sans effet sur des tissus jeunes (taux d'auxines élevé; auxines-oxydases peu actives). Le rôle joué par l'indole sur l'activation de la rhizogenèse est discuté.

La stimulation de la rhizogenèse (<sup>1</sup>) exercée par l'indole devait être attribuée à son action sur l'accroissement de la teneur en auxines; l'activation des divisions péricycliques par l'acide  $\beta$ -indolyl-acétique (ABIA) ayant été prouvée (<sup>2</sup>). Mais l'accumulation *in vivo* d'hormones de croissance peut être à la fois la conséquence d'une transformation accélérée de précurseurs et d'une dégradation retardée de corps actifs (<sup>3</sup>). Sur des extraits du *Pisum*, il a été démontré que l'indole inhibait l'activité auxines-oxydasique (<sup>4</sup>) et la stimulation de la rhizogenèse d'hypocotyle du *Phaseolus* fut alors interprétée par l'action de l'indole sur la destruction freinée de l'ABIA (<sup>5</sup>). L'étude de certains inhibiteurs auxines-oxydasiques (<sup>6</sup>) nous a entraîné à aborder le problème de l'action de l'indole sur les systèmes enzymatiques contrôlant le métabolisme de l'ABIA, en relation avec la question du vieillissement des tissus (<sup>7</sup>). Le matériel utilisé a déjà fait l'objet d'analyses de l'activité auxines-oxydasique (<sup>8</sup>) et la détermination de la destruction *in vitro* de l'ABIA a été entreprise selon notre technique habituelle (<sup>9</sup>), basée sur l'emploi du réactif de Salkowski modifié et de l'électrophotocolorimètre Klett-Summerson. Les tissus analysés étaient essentiellement constitués de cellules jeunes (CJ) ou âgées (CA) provenant de cultures *in vitro* de carotte (néoformations : CJ et fragments : CA) et de racines du *Lens* (zone méristématique : CJ et coiffe : CA).

Les résultats (compte tenu de l'inactivation spontanée de l'ABIA, de la coloration de l'indole par le réactif, de l'action de l'indole sur la destruction non enzymatique de l'ABIA et des essais témoins et à zéro) ont été reportés dans le tableau ci-après.

L'action de l'indole sur la destruction *in vitro* de l'ABIA dépend donc de l'activité initiale des auxines-oxydases (donc du taux d'auxines endogènes et du degré de sénescence des cellules). L'indole n'entraîne une inhibition de la destruction *in vitro* de l'ABIA (croissante d'ailleurs avec sa concentration) que là où les enzymes sont relativement actives.

*Destruction in vitro de l'acide  $\beta$ -indolyl-acétique (ABIA)  
exprimée en microgrammes d'ABIA détruits pour 0,1 mg de protéines N  
et après une incubation à l'obscurité ( $22,5^{\circ}\text{C} \pm 0,5$ ) de 60 mn (a).*

Concentration de l'indole (b) ( $\mu\text{g/ml}$ ).	Cultures <i>in vitro</i> de tissus de carotte (30 jours de culture).		Racines du <i>Lens culinaris</i> (Med) (18 mm de longueur).	
	Néoformations (c).	Fragments (e)	Zone	
			méristématique (d)	Coiffe (e)
	CJ.	CA.	CJ.	CA.
0,0.....	5,7	15,8	2,1	6,2
0,5.....	5,6	15,9	1,0	6,0
1,0.....	5,9	12,4	2,3	6,0
2,0.....	5,0	10,7	2,0	5,1
5,0.....	5,1	7,4	1,9	4,9
10,0.....	5,4	6,2	2,2	3,2

(a) Chaque chiffre correspond à la moyenne de 72 analyses réalisées sur six séries différentes d'extraits.

(b) A 2 ml d'extrait sont ajoutés 4 ml d'une solution tampon  $\text{PO}_4\text{KH}_2\text{-PO}_4\text{Na}_2\text{H}$  de pH 6,1, puis 2 ml d'ABIA (50  $\mu\text{g/ml}$ ) et 2 ml d'indole. La concentration finale de l'indole est calculée par millilitre du mélange ainsi formé. En utilisant par exemple une solution d'indole à 10  $\mu\text{g}$ , la concentration finale sera de 2  $\mu\text{g/ml}$ .

(c) Régions médianes des fragments (30 mm), prélevées à  $15 \text{ mm} \pm 3$  de la base.

(d) Fragments de  $0,5 \text{ mm} \pm 0,1$ , prélevés à partir du sommet de la racine.

(e) Fragments de  $2,5 \text{ mm} \pm 0,4$ , prélevés à 0,5 mm de la pointe de la racine.

En d'autres termes, l'indole ne retarde la dégradation de l'ABIA que dans les tissus âgés. L'interprétation du synergisme observé entre indole et ABIA, à propos de l'action de ces composés sur la rhizogenèse <sup>(4)</sup>, <sup>(5)</sup>, nous paraît plus complexe qu'on ne l'avait supposé en admettant simplement l'action inhibitrice de l'indole sur l'activité auxines-oxydasique <sup>(4)</sup>, <sup>(5)</sup>. S'il est clair que l'indole freine la destruction de l'ABIA (et nous le confirmons ici), encore faut-il préciser la nature des tissus étudiés. Or, il paraît certain <sup>(2)</sup> que les tissus responsables de la rhizogenèse soient constitués de cellules jeunes riches en auxines et dont les auxines-oxydases sont, peu actives. Il nous semble alors discutable, dans ce cas, que l'indole puisse modifier le métabolisme auxinique. Si l'indole doit être considéré comme un inhibiteur de l'activité auxines-oxydasique, il doit agir vraisemblablement, en ce qui concerne son action sur la rhizogenèse, sur d'autres chaînes de processus biochimiques qu'il reste à préciser.

<sup>(1)</sup> M. H. VAN RAALTE, *Proc. Kon. Med. Akad. Wetensch.*, Amsterdam, 54, 1951, p. 1.

<sup>(2)</sup> P. E. PILET, *Experientia*, 7, 1951, p. 262; *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1352; *Phyton* (Argentina), 8, 1957, p. 13; P. E. PILET et CH. PFISTER, *Bull. Soc. bot. suisse*, 61, 1951, p. 461; P. E. PILET et L. MARGOT, *Bull. Soc. bot. suisse*, 63, 1955, p. 47.

<sup>(3)</sup> L. J. AUDUS et R. TRESH, *Proc. of a Symp. Wye College*, 10, 1957, p. 248.

<sup>(4)</sup> M. H. VAN RAALTE, *Ann. Bogoriensis*, 1, 1954, p. 1.

<sup>(5)</sup> C. J. GORTER, *Physiol. Plantarum*, 11, 1958, p. 1.



(<sup>6</sup>) P. E. PILET, *Physiol. Plantarum*, 10, 1957, p. 708; *ibid.*, 10, 1957, p. 798; *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1327.

(<sup>7</sup>) P. E. PILET, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 371; *Bull. Soc. vaud. Sc. nat.*, 66, 1957, p. 473.

(<sup>8</sup>) P. E. PILET, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1141; *Experientia*, 13, 1957, p. 35; P. E. PILET et A. W. GALSTON, *Physiol. Plantarum*, 8, 1955, p. 888.

(<sup>9</sup>) P. E. PILET, *Rev. gén. Bot.*, 64, 1957, p. 106.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Valeur alimentaire des associations source azotée et source carbonée pour Penicillium cyaneo-fulvum Biourge*. Note de M. **ANDRÉ LEDOUX**, présentée par M. Raoul Combes.

La nutrition azotée et carbonée de l'espèce considérée est caractérisée par la valeur alimentaire globale des associations source azotée et source carbonée. De 32 associations étudiées, la plus favorable réunit mannitol et sulfate d'ammonium, la moins efficace saccharose et nitrate de potassium.

Une étude de la nutrition azotée et carbonée de *Penicillium cyaneo-fulvum* Biourge 1923 (<sup>1</sup>) nous a montré l'existence de relations entre les métabolismes de l'azote et du carbone, conclusion qu'avait déjà signalée Killian (<sup>2</sup>) pour *P. glaucum*. L'impossibilité d'attribuer une valeur absolue, au degré d'aptitude des aliments azotés ou carbonés à la couverture des besoins, nous conduit à caractériser simultanément la nutrition azotée et carbonée du microorganisme, par la valeur alimentaire globale des associations source d'azote et source de carbone.

Nous comparons dans le présent travail l'efficacité de 32 couples aliment azoté et aliment carboné. Ils comprennent, pour chaque type de substance, des représentants des principaux groupes chimiques : d'une part, pour la source azotée, un nitrate, un sel d'ammonium, un sel d'amine aliphatique, deux aminoacides et une diamide, d'autre part, pour la source carbonée, deux hexols, deux hexoses et deux diholosides.

Leur valeur alimentaire est estimée par le poids de la culture à temps constant. Cependant, afin de relier les diverses séries d'expériences, les récoltes sont exprimées dans chaque série, par rapport à une récolte de référence, obtenue en présence du couple glucose et asparagine. Le quotient :

$$\frac{\text{récolte sur milieu en essai}}{\text{récolte sur milieu de référence}} \times 100$$

représente la vitesse relative de croissance et devient comparable dans les séries successives d'expériences.

*Technique.* — Le milieu de culture, dérivé de la solution de Czapek Dox, est tamponné à pH 7,0, isoazoté et isocarboné. Il répond à la formule suivante :

$\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .....	0,500 g
ClK.....	0,500
$\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .....	0,010
$\text{PO}_4\text{KH}_2$ .....	3,357
$\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .....	7,478
Source azotée apportant 1,060 d'azote	
Source carbonée apportant 12 g de carbone	
Eau distillée (q. s. p.) .....	11

Préparé sous forme de deux fractions réunies après stérilisation, il est réparti par 20 ml en fioles cylindroconiques de 60 ml, puis ensemencé avec une dispersion de conidies en soluté physiologique, méthode qui permet des développements individuels cohérents.

Les cultures sont menées à l'obscurité, à une température de 23-24° C. Après 117 à 118 h 30 mn, toutes les cultures obtenues sur un même milieu sont recueillies globalement sur creuset filtrant — le filtrat étant réservé pour la mesure de l'acidité ionique — puis lavées et séchées. On en déduit la récolte moyenne.

*Résultats.* — Les vitesses relatives de croissance, en présence des différentes associations source azotée et source carbonée, sont réunies dans le tableau suivant :

Source carbonée.	Source azotée.					
	Asparagine.	Glycocolle	ClH.	$\text{NO}_3\text{K}$ .	$\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ .	Urée.
Galactose.....	145	—	—	52	123	74
Glucose.....	100	57	21	29	51	30
Maltose.....	63,5	68	24	75	93	62
Mannitol.....	73	63	20	57	166	60
Saccharose.....	92	48	18	15	65	27
Sorbitol.....	72	—	—	47	67	67

Ces résultats permettent de comparer l'efficacité, pour *Penicillium cyaneo-fulvum*, des sources azotées en fonction de la source carbonée, des aliments carbonés en rapport avec l'aliment azoté, enfin des associations source azotée et source carbonée.

En général, le degré d'aptitude des substances azotées, comme des substances carbonées, varie avec la nature de l'aliment complémentaire qui lui est adjoint. La valeur alimentaire globale des associations source d'azote et source de carbone est donc plus représentative de la nutrition du microorganisme. Dans certains couples, cependant, un des constituants : glycocolle, chlorhydrate de méthylamine ou sorbitol, tend à fixer l'efficacité de l'association, en raison probablement d'une réaction limitante.

De toutes les combinaisons étudiées, l'association mannitol et sulfate d'ammonium est la plus favorable. Cinq autres couples : galactose et aspara-

gine, galactose et sulfate d'ammonium, glucose et asparagine, maltose et sulfate d'ammonium, saccharose et asparagine, dont la source azotée est un sel d'ammonium ou un aminoacide amidé, ont également une efficacité excellente. Inversement sept associations sont peu efficaces : glucose et nitrate de potassium, saccharose et urée, saccharose et nitrate de potassium, ainsi que celles qui contiennent du chlorhydrate de méthylamine.

Par ailleurs, la mesure de l'acidité ionique finale des milieux de culture classe les associations en deux groupes. Les unes, qui renferment du galactose, du maltose, du mannitol, ou du sorbitol, provoquent une variation de l'acidité ionique, limitée à une unité pH. Les autres, qui contiennent du glucose ou du saccharose, entraînent une acidification de deux à trois unités pH. Dans le cas de *Penicillium cyaneo-fulvum*, le métabolisme du glucose semble, par conséquent, différent de celui des autres glucides.

(<sup>1</sup>) A. LEDOUX, *Thèse Pharmacie*, Strasbourg, 1953.

(<sup>2</sup>) CH. KILLIAN, *Comptes rendus*, 176, 1923, p. 1828.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude hygrographique du profil hydrique d'un sol en « état de sécheresse »*. Note (\*) de M. JOSEPH SIVADJIAN, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'étude hygrographique des conditions d'humidité du sol lorsque l'alimentation des plantes en eau devient déficiente a permis de suivre les diverses étapes de l'évolution de l'état de sécheresse ainsi créé et montrer qu'un sol capable de céder à un corps absorbant en contact avec lui 4,1  $\mu$ g d'eau par millimètre carré de surface et par minute, n'était plus apte à assurer les besoins en eau des plantes ici examinées.

Pour fixer les limites de l'humidité d'un sol favorable au développement optimum de la majorité des plantes, on a été amené à déterminer deux valeurs caractéristiques des taux extrêmes qui sont la capacité de rétention au champ et le point de flétrissement permanent. La quantité d'eau disponible à la plante est ainsi définie par la hauteur d'eau, évaluée en millimètres, que le sol peut céder à la plante, lorsque l'humidité passe de la capacité de rétention au point de flétrissement permanent (<sup>1</sup>).

D'autre part, la transpiration végétale étant un phénomène continu, les racines doivent constamment puiser du sol une quantité d'eau équivalente au moins à celle perdue par la transpiration. Toutefois, lorsque la plante commence à subir les premiers effets de manque d'eau, elle réduit sa transpiration qui s'arrête même totalement avant que la feuille ait subi le flétrissement permanent.

Mais, dans la nature, l'absence d'eau qui amène la perte des végétaux, se manifeste par le dessèchement de la terre à partir de sa surface et qui atteint progressivement la zone des racines.

Nous avons donc voulu étudier quelle était cette zone limite de sécheresse qu'une jeune plante pouvait supporter, et quelle était aussi la réserve en eau au-dessous de cette zone, lorsque les premiers symptômes de l'atteinte de la sécheresse faisaient leur apparition et puis, quand la plante était entièrement morte. Nous avons étudié, en outre, l'évolution ultérieure de cette sécheresse si l'absence d'apport d'eau se poursuivait longtemps après la perte de la plante.

Ces expériences ont porté, au laboratoire, à la température moyenne de 22°, sur différentes espèces de céréales (Blé, Avoine, Orge) et d'autres plantes alimentaires (Haricot d'Espagne, Soleil).

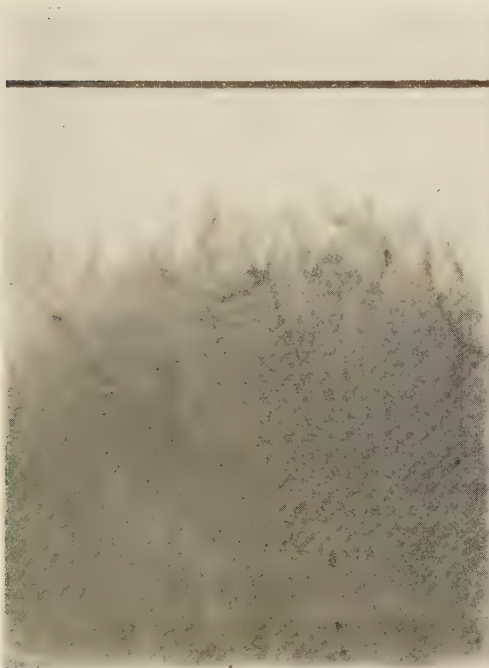


Fig. 1.

Fig. 1. — Quand les premiers signes de la sécheresse font leur apparition, la terre, à 20 mm de profondeur, peut céder encore 4,1  $\mu$ g d'eau par millimètre carré et par minute.

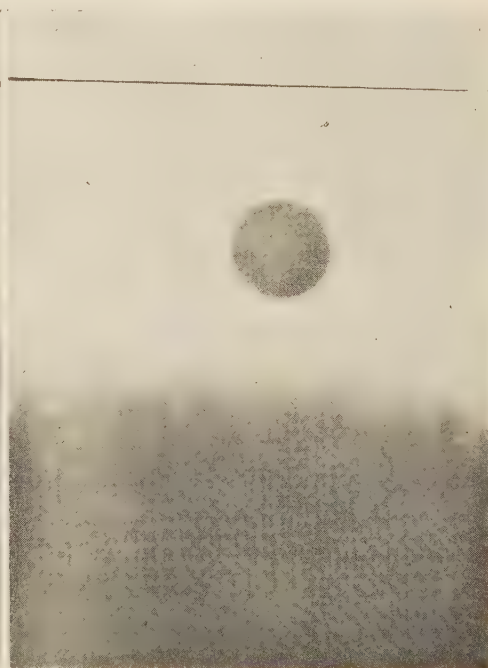


Fig. 2.

Fig. 2. — Environ deux mois après, on trouve, à 45 mm de profondeur, une zone humide pouvant céder 0,41  $\mu$ g d'eau dans les mêmes conditions.

Dans un récipient cylindrique en verre de 1 l, rempli de terre imbibée de 200 ml d'eau, nous avons semé, par exemple, du Blé et nous avons continué les arrosages jusqu'à ce que les plantes, ayant germé, aient atteint une hauteur de 10 à 15 cm. A ce stade de la végétation, nous avons arrêté les arrosages et nous avons laissé la terre se dessécher lentement. Vingt jours après le début de l'expérience, les extrémités des feuilles commencent à se dessécher. S'il s'agit de Haricot, il est en état de flétrir.



sément permanent. Un enregistrement hygrophotographique du profil hydrique du sol montre alors qu'une zone de dessiccation totale de 20 mm environ recouvre les couches plus profondes, dans lesquelles on constate encore la présence d'une quantité d'humidité suffisante pour pouvoir céder à la plaque 4,1  $\mu\text{g}$  d'eau par millimètre carré de surface et par minute, étant donné que la plaque est restée dans la terre pendant 2 mn exactement (*fig. 1*).

Pour faire cet enregistrement, la plaque hygrophotographique, enveloppée d'un léger tissu de nylon, est enfoncée verticalement dans la terre jusqu'au trait qui indique le niveau du sol <sup>(2)</sup>. La tache circulaire noire qui surmonte la zone humide (*fig. 2*) est obtenue en faisant absorber par la gélatine une quantité déterminée d'eau. Connaissant, d'autre part, la surface de la tache circulaire, on peut calculer la quantité d'eau fixée par unité de surface. Pour pouvoir comparer cette quantité à celle dégagée par un autre corps humide en contact avec la plaque hygrophotographique (feuille végétale, terre, matières plastiques, etc.), on s'arrange pour avoir avec ces matériaux une décoloration de la plaque identique à celle du cercle témoin.

Un mois plus tard, le Blé étant entièrement sec, un second enregistrement a montré que la zone de sécheresse avait atteint 25 mm de profondeur. En prolongeant l'exposition de la terre à l'évaporation lente pendant deux mois, nous avons constaté qu'au bout de cette période, la zone de sécheresse formait une couche de 45 mm d'épaisseur et que la couche sous-jacente était capable de dégager 0,82  $\mu\text{g}$  d'humidité par unité de surface et par minute, la durée du séjour de la plaque dans la terre étant de 10 mn. Quinze jours plus tard, c'est-à-dire deux mois et demi après le début de l'expérience, la zone de sécheresse n'avait pas gagné beaucoup en profondeur, mais la quantité d'eau que la couche profonde était encore en mesure de céder à la plaque était de 0,41  $\mu\text{g}$  d'eau par millimètre carré et par minute, étant donné que l'enregistrement a été obtenu cette fois en prolongeant le temps du séjour de la plaque (temps de pose) pendant 20 mn (*fig. 2*).

Enfin, un récipient de même capacité, rempli de terre, ayant été abandonné pendant au moins six mois et oublié dans un coin du laboratoire, nous l'avons examiné quand nous l'avons retrouvé. Il a fallu laisser la plaque hygrophotographique au contact de la terre pendant 4 h pour obtenir une légère impression à 70 mm de profondeur.

(\*) Séance du 17 mars 1958.

(1) M. HALLAIRE, *Bull. Soc. Fr. de Physiol. végétale*, 2, 1956, p. 1.

(2) J. SIVADJIAN, *Soil Science*, 83, 1957, p. 109.

PHYTOCHIMIE. — *Variations de la teneur en hétérosides à sénevol de l'Alliaria officinalis L. au cours de la végétation.* Note (\*) de M. **PIERRE DELAVEAU**, présentée par M. René Souèges.

La répartition des hétérosides à sénevol dans les différents organes de l'Alliaire à divers stades de sa végétation a été suivie à l'aide de dosages argentimétriques et d'analyses chromatographiques. Le bilan montre une augmentation de la teneur en hétérosides, marquée surtout au moment de la montée de la tige, et une accumulation au niveau des siliques.

Pless, en 1846 <sup>(1)</sup>, avait signalé la présence de l'allylsénevol  $C_3H_5NCS$  dans l'essence d'Alliaire. L'hétéroside générateur a été isolé des graines par Hérissé et Boivin <sup>(2)</sup> et identifié au sinigroside  $C_3H_5-C-SC_6H_{11}O_5$ .



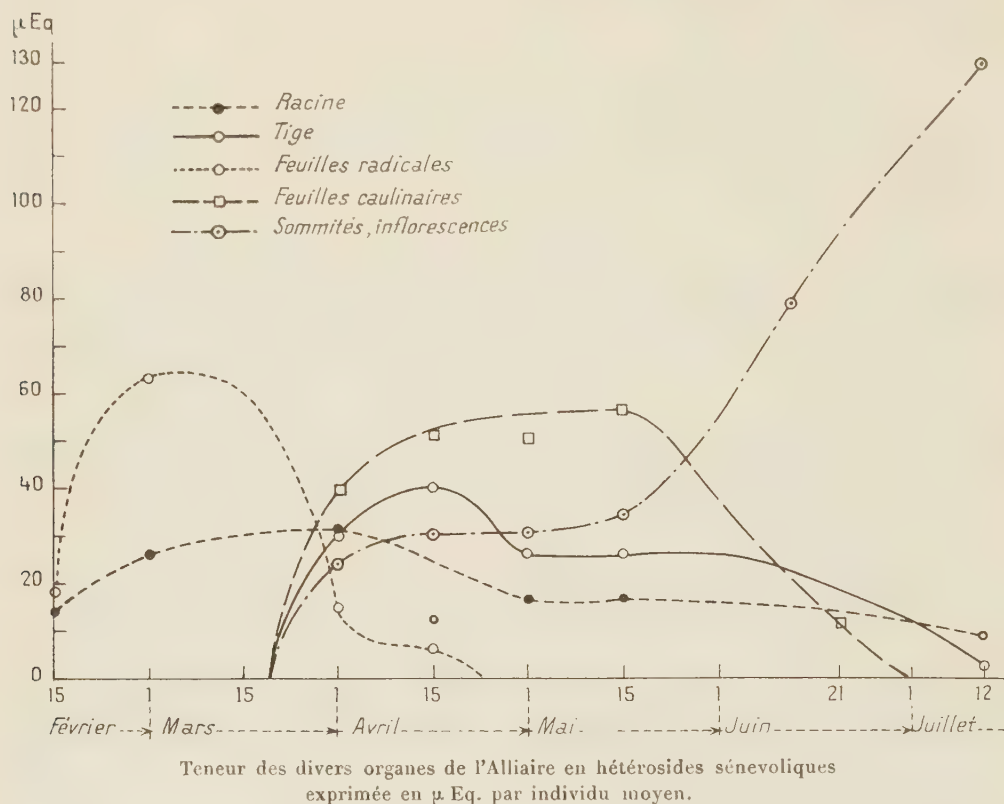
Nous avons indiqué <sup>(3)</sup> que, par la chromatographie sur papier, il est possible de mettre en évidence un autre sénevol, le benzylsénevol  $C_6H_5-CH_2-NCS$  abondant surtout dans l'essence de racine. L'hétéroside générateur n'a pas encore été isolé.

L'étude du métabolisme des hétérosides à sénevol chez cette Crucifère, généralement bisannuelle, a été entreprise en suivant la libération de l'essence par le dosage global de celle-ci au moyen de nitrate d'argent selon la méthode de Dieterich-Gadamer <sup>(4)</sup>. Le matériel biologique utilisé a été récolté à l'état spontané dans une même localité, au Bois de Boulogne près de Longchamp. Tous les essais ont été pratiqués sur des lots de 5 à 10 plantes, aussi homogènes que possible.

Les divers organes, stabilisés à l'alcool bouillant aussitôt après la récolte, sont additionnés de myrosinase pour permettre l'hydrolyse des hétérosides selon un mode opératoire déjà appliqué à l'étude du *Brassica nigra* Koch <sup>(5)</sup>. L'essence distillée est traitée par l'ammoniaque qui transforme les sénevols  $R-NCS$  en thiourées correspondantes  $R-NHCSNH_2$ . La solution des thiourées est utilisée pour le dosage argentimétrique ou une analyse chromatographique, après concentration convenable.

Les résultats du dosage argentimétrique sont rapportés, d'une part, à 100 g d'organe frais considéré et, d'autre part, en tenant compte des poids relatifs des divers organes à un individu moyen d'Alliaire, de façon à pouvoir suivre le sort des hétérosides au cours de la végétation de la plante. Mais l'essence contient presque toujours en proportions variables les deux sénevols dont les poids moléculaires sont très différents : allylsénevol 99, benzylsénevol 161. Aussi semble-t-il avantageux d'exprimer la consommation de solution titrée de nitrate d'argent utilisée en micro-équivalents ( $\mu$ .Eq) d'argent, d'où l'on peut, par un calcul simple, passer

au poids d'hétéroside sénévolique ( $2 \text{ NO}_3 \text{ A}_9 \leftrightarrow 1 \text{ thiourée RNHCSNH}_2 \leftarrow 1 \text{ sénevol RNCS} \leftarrow 1 \text{ hétéroside}$ ). Ainsi  $1 \mu \text{ Eq}$  de chacune de ces molécules soufrées correspond à  $0,5 \cdot 10^{-6}$  de leur poids moléculaire.



Le graphique rend compte de l'évolution de la teneur en hétérosides générateurs de sénévols au cours de la végétation de l'Alliaire étudiée en 1957 depuis la mi-février où la plante est encore en rosette, jusqu'à sa mort (mi-juillet) après montée de la tige (vers le 20 mars), floraison (mi-avril à mi-mai) et fructification qui s'étale du début de mai à la fin de juin.

Les feuilles radicales proportionnellement riches ( $790 \mu \text{ Eq}/100 \text{ g}$ ) au 1<sup>er</sup> mars et contenant alors environ les  $2/3$  de la quantité totale d'hétérosides, accusent une baisse de cette teneur au moment de la montée de la tige jusqu'à annulation quand ces feuilles s'étiolent et meurent. Pendant toute la durée de la floraison, la teneur des divers organes ne paraît guère changer jusqu'à la fructification où s'observe un second remaniement : les hétérosides se retrouvent presque uniquement dans les siliques en cours de maturation, à l'exception des racines qui, jusqu'à la mort de la plante, conservent une petite quantité d'hétérosides ( $9 \mu \text{ Eq}$  par indi-

vidu). Dans l'étude présente, le bilan des hétérosides montre un gain total, au cours de l'évolution de la plante en rosette, puis, au moment de la montée de la tige, de 900 à 1 400  $\mu$  Eq. Cette teneur globale se maintient ensuite jusqu'à la mort de la plante. Il y a accumulation des hétérosides dans les organes de réserve (racine, graines).

D'autre part, la chromatographie sur papier montre que les parties aériennes de l'Alliaire contiennent constamment environ 20 à 30 fois plus d'allylsénevol que de benzylsénevol; la disproportion est encore plus marquée dans les siliques mûres. Au contraire, dans les racines, on note un appauvrissement progressif en allylsénevol, surtout au moment de la floraison.

Nous comptons poursuivre cette étude du métabolisme des hétérosides à sénevol chez les Crucifères dans l'espoir d'y puiser des informations sur leur rôle général en tant que métabolites secondaires des plantes.

(\*) Séance du 17 mars 1958.

(1) F. PLESS, *Ann. Chem. Pharm.*, 58, 1846, p. 36.

(2) HÉRISSEY et R. BOIVIN, *J. Pharm. Chim.*, 6, (8), 1927, p. 385.

(3) P. DELAVEAU, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 104, 1957, p. 148.

(4) J. GADAMER, *Arch. Pharm.*, 237, 1899, p. 92.

(5) P. DELAVEAU, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 460.

(Laboratoire de Matière médicale de la Faculté  
de Pharmacie de Paris.)

PHYSIOLOGIE. — *Effet au niveau des valvules sino-auriculaires de l'excitation vagale observé directement par ouverture totale du cœur en place de Tortue grecque.*

Note (\*) de M. BORIS RYBAK, présentée par M. François de Gaudart d'Allaines.

Jusqu'à présent, mes travaux sur la physiologie cardiaque endocavitaire avaient été faits sur cœurs isolés <sup>(1)</sup>. Pour généraliser la méthode en la rendant capable de fournir des renseignements sur le fonctionnement de l'intérieur du cœur *in situ*, il importait de mettre au point la technique d'ouverture totale du cœur qui maintenait, d'une part, ses mouvements coordonnés de façon prolongée et, d'autre part, ses liaisons nerveuses avec le reste de l'organisme. La présente Note indique comment j'opère pour atteindre ce but avec le cœur de Tortue grecque (j'ai vérifié d'ailleurs que ma technique de cardiectomie *in situ* est également valable pour le cœur de Roussette et celui de Grenouille).

La Tortue anesthésiée au chloroforme est fixée sur le dos par les pattes et la tête à un support adéquat. Le plastron de la carapace est détaché de l'animal après avoir été scié. La zone ventrale de la peau du cou est



incisée et le pneumogastrique droit ou gauche est mis à nu dans son parcours au niveau des muscles longs rétracteurs de la tête, puis il est monté sur les électrodes d'excitation de telle sorte que l'ensemble soit isolé électriquement des tissus voisins. On ouvre alors le péricarde et le cœur en mouvement, se présentant par sa face ventrale, est ouvert avec des ciseaux fins selon les temps suivants :

1° La pointe ventriculaire est accrochée au niveau du frenulum par un hameçon monté sur gut et relié à un système simple de cabestan fixé sur le support hors de l'animal de façon à pouvoir régler la tension mécanique;

2° On ligature le tronc aortique avec un long fil de lin et l'on sectionne ce tronc au-dessus de la ligature; ce fil est alors relié à un montage à cabestan et l'on établit une tension mécanique sur la base droite du triangle ventriculaire;

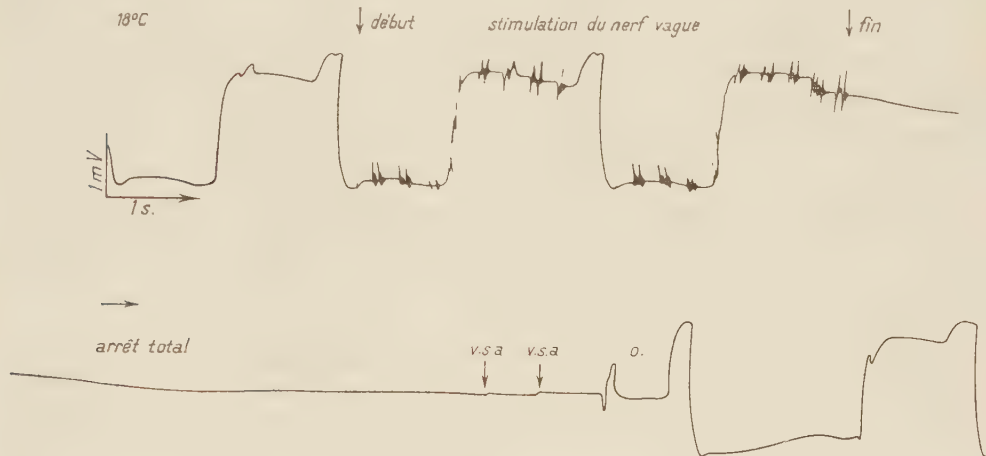
3° On pratique perpendiculairement au grand axe du cœur une petite boutonnière à quelques millimètres de l'apex ventriculaire;

4° On incise sagittalement le ventricule à partir de la boutonnière sous-apicale et, arrivé au niveau de la zone atrio-ventriculaire, on tend le bord gauche de l'incision à l'aide d'un hameçon monté sur un système à cabestan; l'intérieur du ventricule, toujours en mouvement, est rendu visible en étanchant le sang avec du coton (le cœur n'ayant pas été « clampé » au niveau des veines caves, du sang sourd en effet par la plaie ventriculaire; mais, étant donné le faible débit sanguin chez la Tortue grecque, ce sang n'est pas autrement gênant);

5° On poursuit alors l'incision sagittale dans l'espace inter-auriculaire, de sorte qu'on tombe dans l'oreillette droite; à son tour l'oreillette gauche est incisée longitudinalement et les bords de chaque oreillette sont mis sous tension à l'aide de systèmes hameçons-cabestans. Après lavage de la préparation avec une solution de Ringer, les valvules sino-auriculaires apparaissent bien visibles et se contractent en phase avec les oreillettes. On peut accessoirement exercer une traction supplémentaire, qui dégage plus entièrement la zone auriculaire, en plaçant un hameçon tendu au point inter-auriculaire le plus haut de la section.

Le cœur ainsi préparé se présente comme une double cuvette, la cuvette auriculaire et la cuvette ventriculaire. Remplie de solution de Ringer, la préparation se contracte plus profondément qu'à vide, ceci conformément à la loi de Starling. A la température du laboratoire, ce cœur étalé entièrement ouvert rempli de solution de Ringer peut battre au moins 8 h de façon régulière. Les valves sino-auriculaires, isolées aux ciseaux et plongées dans une solution de Ringer, ne montrent aucun automatisme contractile, se distinguant ainsi des valves sino-auriculaires d'un animal beaucoup plus primitif comme la Roussette (<sup>1</sup>).

Pour la détection des potentiels électriques produits par cette préparation je dispose deux électrodes-pinceaux imbibées de solution de Ringer au contact des zones endocavitaires choisies; ces électrodes sont reliées sans préamplificateur à un électrocardiographe à inscription directe. Pour exciter le nerf vague une bobine de Du Bois-Reymond est mise en œuvre.



N. B. — L'amplification considérable rendue nécessaire pour la détection des potentiels valvulaires fait que la signification de la forme des tracés électrocardiographiques reproduits ici ne doit pas être considérée pour l'instant.

L'excitation faradique itérative du pneumogastrique produit l'arrêt du cœur ouvert en diastole (relâchement intense), ce qui prouve que *l'ouverture du cœur telle que je la pratique ne lèse pas les filets essentiels de l'innervation cardiaque inhibitrice*; l'excitation du pneumogastrique droit paraît plus efficace que celle du gauche. Le phénomène le plus remarquable que j'ai pu constater avec de telles préparations fraîches est celui de la *précession valvulaire*. J'entends par là l'apparition de contractions des valvules sino-auriculaires (v. s. a. du tracé), alors que tout le reste du cœur (oreillettes et ventricule) est arrêté après stimulation du pneumogastrique. Autrement dit, l'excitation vagale produit un arrêt *total* du cœur (valvules sino-auriculaires comprises) suivi de l'*échappement* valvulaire, visible à l'œil nu, caractérisé par une ou deux contractions des seules valvules sino-auriculaires avant que les oreillettes (o. du tracé), puis le ventricule, reprennent leurs contractions; les valvules sino-auriculaires et les oreillettes reviennent après quelque temps à leur régime de contractions simultanées. Ce phénomène m'est apparu avoir une régularité plus grande que celui, bien connu, de l'échappement ventriculaire. J'ai cherché à l'objectiver par l'enregistrement électrique en détection endo-auriculaire bipolaire en contact *près* des valvules sino-auriculaires (*cf.* tracé ci-contre).

La précession valvulaire ainsi mise en évidence pourrait s'expliquer de deux façons : ou bien elle traduit une sensibilité différente à l'acétylcholine *naissante* des entités valvulaires et auriculaires — ce qui rapprocherait ce phénomène de celui que j'ai décrit antérieurement de la dissociation valvulo-auriculaire amenée par action de l'acétylcholine *ajoutée* à une oreillette isolée étalée ouverte de Roussette <sup>(1)</sup>, ou bien elle est l'expression physiologique d'une disposition anatomique, à savoir que les valvules sino-auriculaires se trouvant les premières structures situées sur le trajet de l'impulsion venue du sinus veineux seront les premières à répondre à cette incitation mécanogène. Il est vraisemblable d'ailleurs que cet échappement valvulaire est, en réalité, un échappement sino-valvulaire, mais dont l'expression visible, ici, n'est que valvulaire.

*En conclusion*, la préparation de cœurs entièrement ouverts en place décrite ici pour la première fois semble devoir être d'une certaine utilité dans le vaste champ d'exploration expérimentale, théorique et pharmacologique, du fonctionnement cardiaque.

(\*) Séance du 10 mars 1958.

(1) *C. R. Soc. Biol. et Experientia* 1956-1957, *passim*.

HISTOPHYSIOLOGIE. — *Recherches histologiques sur l'absorption duodénale du fer chez le Cobaye normal et chez le Cobaye scorbutique*. Note (\*) de M. CLAUDE MOURIQUAND et M<sup>me</sup> VIOLETTE ÉDEL, présentée par M. Robert Courrier.

Le fer absorbé par la muqueuse duodénale, après le passage épithélial, se dépose en partie dans les cellules réticulaires de l'axe conjonctif de la villosité. La cellule réticulaire peut ne constituer qu'une simple étape ou être éventuellement un véhicule pour le fer, le livrant ensuite à la circulation. Au cours du scorbut expérimental, ce fer intraréticulaire augmente notablement.

L'existence de fer morphologiquement visible dans la muqueuse intestinale est de connaissance ancienne. Des travaux récents ont reconsidéré le problème <sup>(1)</sup>. Nous nous proposons de reprendre son étude au niveau de la muqueuse duodénale, au cours de différentes circonstances expérimentales chez le Cobaye. Dans le présent travail, nous envisagerons l'animal normal et l'animal présentant un scorbut aigu.

Les dix cobayes utilisés pèsent moins de 500 g. Trois sont maintenus au régime du chenil. Sept reçoivent un régime scorbutigène (orge + foin). Tous sont sacrifiés au 25<sup>e</sup> jour de l'expérience. Le duodénum est alors immédiatement prélevé, fixé au liquide de Helly 24 h, puis postchromisé dans le bichromate de potassium 24 h. L'étude histochimique du fer est

faite par la méthode au bleu de Prusse suivie d'une coloration de fond à la safranine anilinée.

Chez *l'animal normal*, des structures se colorant au bleu de Prusse sont trouvées dans l'épithélium et dans l'axe conjonctif de la villosité.

Dans l'épithélium, elles apparaissent seulement au niveau de la villosité et sous forme de granulations très fines et très nombreuses dans la région apicale de la cellule à bordure striée, sans qu'on puisse cependant les mettre en évidence dans la bordure elle-même. En aucun cas ces granulations ne sont visibles dans la région infranucléaire de l'élément, très rarement elles existent dans les régions latéronucléaires. Ce fer intra-épithélial est essentiellement inconstant. Certaines préparations en sont dépourvues totalement, d'autres en sont riches, mais, même dans celles-ci, il n'est présent qu'au niveau de certains groupes de trois à six cellules ou plus, interrompus par de larges zones dont il est absent.

Dans l'axe conjonctif de la villosité, et seulement au niveau de son tiers supérieur, on rencontre fréquemment des structures colorées par la méthode. De nombreuses villosités en sont dépourvues et jamais on n'en observe dans la zone des cryptes de Lieberkuhn. Elles siègent dans les cellules réticulaires, sous forme d'amas de très gros calibre, multiples, occupant plus ou moins complètement la cellule, la surchargeant parfois à tel point que le cytoplasme et éventuellement le noyau demeurent invisibles. La teinte de ces structures varie du bleu franc au gris discrètement bleuâtre. La position des cellules porteuses de fer est variable : immédiatement sous-épithéliale, ou plus près de l'axe de la villosité, juxta-vasculaire ou éloignée des vaisseaux.

En dehors de ces cellules réticulaires, des grains de fer peuvent être observés, mais moins fréquemment cependant dans les cellules des endothéliums capillaires. Il s'agit de structures beaucoup plus petites mais nettement moins fines que les granulations intra-épithéliales, isolées ou groupées et formant, alors, volontiers une figure d'aspect moniliforme dans ce cytoplasme très aplati. Elles peuvent être présentes, soit dans les parois des capillaires sous-épithéliaux, soit, et peut-être plus fréquemment, dans celles des capillaires ou veinules plus médianes.

Très rarement a-t-on vu des grains semblables dans l'endothélium du chylifère central.

Chez *l'animal scorbutique*, les mêmes faits sont retrouvés et le fer intra-épithélial ou celui de l'axe conjonctif revêt exactement le même aspect et présente les mêmes localisations. En ce qui concerne le fer intra-réticulaire cependant, il existe une différence quantitative très appréciable : la plupart des villosités en sont porteuses et, dans chaque villosité, la charge en fer est plus marquée. On peut rencontrer, rarement il



est vrai, des éléments histiocytaires chargés de fer dans la zone des cryptes de Lieberkuhn.

Les différentes images observées chez l'animal normal et chez le scorbutique appellent quelques remarques. Le passage intra-épithélial est le même dans les deux cas. Si le fer est visible dans la partie apicale de la cellule par la méthode au bleu de Prusse, c'est qu'on est en présence d'hémosidérine. Cette technique ne colore pas la ferritine et l'on sait que c'est sous cette forme qu'il est surtout trouvé dans la muqueuse intestinale. Aussi sa disparition à partir de la zone nucléaire de la cellule est-elle sans doute le fait de la transformation de l'hémosidérine en ferritine.

Dans l'axe conjonctif, dont Maximow comparait la structure histologique à celle d'un organe hématopoïétique, l'existence d'un fer intrahistiocytaire oblige à poser la question du rôle de la cellule réticulaire dans son absorption. N'est-elle qu'une étape préalable à sa migration vers le sang, le métal s'y accumulant plus ou moins avant de poursuivre sa route, celle-ci pouvant éventuellement comporter aussi une étape endothéliale ? Est-elle, en plus, un véhicule qui irait mettre en contact ce fer avec un endothélium capillaire qu'il franchirait pour pénétrer dans la circulation sanguine, peut-être même parfois lymphatique ? Une migration éventuelle de la cellule réticulaire mobilisée permettrait-elle un passage sanguin ailleurs que dans la villosité, son fer prenant alors une forme non colorable au bleu de Prusse puisque cette méthode employée ici n'en montre que dans la partie supérieure de la villosité ? Tous ces points méritent d'être précisés. On se rappellera cependant, pour ce qui concerne ce dernier point, que le fer en dépôt dans d'autres cellules réticulo-histiocytaires de l'organisme (splénocytes de la rate et leurs représentants hépatiques, les cellules de Kupffer) et colorable par le bleu de Prusse paraît persister sous cette forme lors de la migration de la cellule qui le porte.

Quoi qu'il en soit, bornons-nous à constater ici la présence d'une étape réticulaire pour une partie au moins de fer absorbé. Cette constatation est importante car le comportement de cette cellule vis-à-vis du fer implique peut-être son rôle dans la régulation du passage intestinal du métal.

L'accumulation considérable de fer réticulaire dans la villosité du cobaye scorbutique permet peut-être déjà d'examiner un cas particulier de cette régulation. De nombreux travaux ont montré la richesse de la muqueuse intestinale en acide ascorbique <sup>(2)</sup>, <sup>(3)</sup> et le rôle favorisant de cette substance dans l'absorption du fer <sup>(4)</sup>. Notre expérimentation permet de préciser que le trouble de l'absorption qu'on a pu remarquer en l'absence de cette vitamine n'intervient vraisemblablement pas au niveau de l'épithélium, puisque les granulations ferriques y sont aussi fréquemment rencontrées chez l'animal scorbutique que chez l'animal normal. Par contre,

la comparaison avec le comportement d'autres cellules réticulaires ou histiocytaires de l'organisme (splénocytes, cellules de Kupffer) qui en l'absence d'acide ascorbique se surchargent de fer, permet peut-être de penser que la carence agit de la même façon sur la cellule réticulaire de la villosité, en provoquant une rétention ferrique, un défaut de mobilisation, expliquant ainsi les troubles d'absorption signalés au cours du scorbut expérimental <sup>(5)</sup>, <sup>(6)</sup>.

(\*) Séance du 10 mars 1958.

(<sup>1</sup>) R. ROCCA DE VIÑAS et E. ALONSO DEL CAMPO, *Rev. Hémat.*, 1957, 5, p. 635.

(<sup>2</sup>) A. GIROUD, C. P. LEBLOND et S. GALELOVITCH, *C. R. Assoc. Anat.*, Bruxelles, mars 1934.

(<sup>3</sup>) S. S. ZILVA, *Biochem. J.*, 1935, 29, p. 100.

(<sup>4</sup>) W. N. M. RAMSAY, *Biochem. J.*, 1953, 53, p. 227.

(<sup>5</sup>) L. D. GREENBERG et J. F. RINEHART, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 83, 1955, p. 325.

(<sup>6</sup>) E. C. PROEHL et C. MAY, *Blood*, 7, 1952, p. 671.

(Laboratoire d'Histologie de la Faculté de Médecine de Lyon  
et Institut National d'Hygiène.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Action chez la Ratte de différents équilibres hormonaux sur l'ovo-implantation et la vie latente de l'œuf.* Note (\*) de M. GASTON MAYER, M<sup>me</sup> ANNE-JOSETTE THÉVENOT-DULUC et M. JEAN-MARIE MEUNIER, présentée par M. Robert Courrier.

Chez des Rattes castrées et surrénalectomisées au 4<sup>e</sup> jour de la grossesse et ne recevant aucun traitement hormonal du 4<sup>e</sup> au 10<sup>e</sup> jour, des œufs peuvent survivre à l'état libre dans l'utérus, jusqu'à ce que l'administration de progestérone et d'œstradiol leur permette de s'implanter. Chez les Rattes injectées de progestérone seule ou associée à la cortisone ou à la désoxycorticostérone, certains œufs s'implantent à la date normale, d'autres restent en phase latente.

Les nidations retardées [*cf.* R. Courrier (<sup>1</sup>), R. Kehl (<sup>2</sup>)] peuvent être provoquées par la lactation de nombreux petits [F. Lataste (<sup>3</sup>), C. K. Weichert (<sup>4</sup>), R. H. Krehbiel (<sup>5</sup>), S. Bloch (<sup>6</sup>)], par des brûlures de la peau chez des Rattes gravides et n'allaitant que deux petits [R. Canivenc et G. Mayer (<sup>7</sup>)], par l'ovariectomie au 2<sup>e</sup> jour de la grossesse suivie de l'administration de doses sous-liminaires de progestérone [Y. Chambon (<sup>8</sup>)], par la castration au 3<sup>e</sup> jour [R. L. Cochram et R. K. Meyer (<sup>9</sup>)] ou au 4<sup>e</sup> jour de la grossesse suivie [R. Canivenc et M. Laffargue (<sup>10</sup>); R. Canivenc, M. Laffargue et G. Mayer (<sup>11</sup>)] ou non [R. Canivenc et M. Laffargue (<sup>12</sup>)] par l'administration de progestérone. Quelle que soit la technique utilisée pour obtenir des ovo-implantations retardées, leur analyse exige l'examen de trois phénomènes; l'absence de nidation de l'œuf à la date normale, la survie de l'œuf en période de vie latente, et enfin la nidation au terme de cette dernière phase.

La présente Note examine le rôle de différents équilibres hormonaux sur l'absence de nidation à la date normale et sur la survie des œufs à l'état libre dans l'utérus, jusqu'à ce que les conditions hormonales soient à nouveau favorables pour l'ovo-implantation. Pour éviter, au cours de cette analyse du mécanisme de la nidation retardée, des modifications incontrôlables au sein de l'équilibre hormonal, nous avons opéré sur des rattes gravides, castrées et surrénalectomisées, et recevant des associations variées d'hormones ovariennes et corticosurrénales administrées à doses constantes.

*Méthode expérimentale.* — Le principe des expériences est le suivant : des rattes dont le 1<sup>er</sup> jour de la grossesse est fixé par la découverte du bouchon vaginal, sont ovariectomisées et surrénalectomisées le 4<sup>e</sup> jour de la gravidité. A partir de ce moment et jusqu'au 10<sup>e</sup> jour, ces animaux reçoivent des traitements hormonaux différents, suivant les séries expérimentales. Le 10<sup>e</sup> jour de la grossesse, les rattes sont laparatomisées, pour vérifier si des œufs se sont implantés dans l'utérus; dans l'affirmative, ces animaux sont sacrifiés. Les animaux qui à la vérification ne présentent pas d'ovo-implantation, sont soumis à un traitement hormonal (5 ou 10 mg de progestérone associés respectivement à 0,25 µg ou 0,50 µg de benzoate d'œstradiol) qui s'est révélé efficace pour provoquer l'implantation d'œufs dont l'évolution a été arrêtée. Le fait que des œufs s'implantent après le traitement œstro-progestéronique, démontre que ces œufs sont restés vivants dans l'utérus pendant toute la période expérimentale. Les animaux sont sacrifiés en moyenne 5 ou 6 jours après le début du traitement révélateur. Les régions périrénales sont examinées histologiquement, pour détecter l'éventuelle présence de surrénales accessoires. Pendant toute la durée de l'expérience les animaux reçoivent de l'eau ordinaire et une nourriture standard sans supplément de chlorure de sodium.

*Résultats.* — Soixante-dix-neuf rattes ont été réparties en sept séries, suivant le traitement subi à partir du moment de la castration et de la surrénalectomie (c'est-à-dire du 4<sup>e</sup> jour) jusqu'au 10<sup>e</sup> jour après le rapprochement sexuel, date de la vérification des ovo-implantations.

1<sup>o</sup> Les rattes ne recevant aucun traitement hormonal pendant cette période ne présentent pas de grossesse en évolution au moment de la vérification. Pourtant certains œufs qui ne se sont pas implantés au 6<sup>e</sup> jour, ne sont pas morts, mais ont survécu en état de vie latente : le traitement œstro-progestéronique peut en effet provoquer l'apparition d'ovo-implantations dont la taille et la structure histologique correspondent à celles d'une grossesse d'environ 8 jours, bien que chez ces animaux l'insémination ait eu lieu 15 jours avant le sacrifice.

2<sup>o</sup> Les rattes recevant quotidiennement, du 4<sup>e</sup> au 10<sup>e</sup> jour, 1 mg d'acétate de cortisone associé à 0,5 mg d'acétate de désoxycorticostérone, ne pré-

sentent aucune ovo-implantation au moment de la vérification. Ces œufs ont pourtant survécu puisqu'ils s'implantent après inauguration du traitement révélateur.

Traitement 4 <sup>e</sup> -10 <sup>e</sup> jour.	Nombre d'animaux		Ovo-implantations spontanées au moment de la vérification (10 <sup>e</sup> jour).	
	expérimentés.	vivants au 10 <sup>e</sup> jour.	Nombre d'animaux présentant des implantations.	Nombre total d'ovo-implantations.
0.....	15	9	0	0
C <sub>1</sub> + D <sub>0,5</sub> .....	9	9	0	0
P <sub>2,5</sub> .....	11	11	6	30
P <sub>10</sub> .....	13	12	5	32
P <sub>2,5</sub> + C <sub>1</sub> .....	9	8	2	17
P <sub>2,5</sub> + D <sub>0,5</sub> .....	12	11	4	26
P <sub>2,5</sub> + C <sub>1</sub> + D <sub>0,5</sub> .....	10	10	3	7

Ovo-implantations provoquées  
par le traitement inauguré  
à partir du 10<sup>e</sup> jour. (P + F).

	Nombre d'animaux		Nombre d'animaux	
	ne présentant pas d'implantation au 10 <sup>e</sup> jour et traités par P + F.	Nombre d'animaux vivants au 15 <sup>e</sup> jour.	présentant des implantations au moment du sacrifice (le 15 <sup>e</sup> jour).	Nombre total d'ovo-implantations au moment du sacrifice (le 15 <sup>e</sup> jour).
0.....	9	5	4	10
C <sub>1</sub> + D <sub>0,5</sub> .....	9	7	5	20
P <sub>2,5</sub> .....	5	5	3	22
P <sub>10</sub> .....	7	7	3	24
P <sub>2,5</sub> + C <sub>1</sub> .....	6	6	2	19
P <sub>2,5</sub> + D <sub>0,5</sub> .....	7	7	6	31
P <sub>2,5</sub> + C <sub>1</sub> + D <sub>0,5</sub> .....	7	7	5	17

C, acétate de cortisone : 1 mg par jour (C<sub>1</sub>);

D, acétate de désoxycorticostérone : 0,5 mg par jour (D<sub>0,5</sub>);

P, progestérone : 2,5 mg (P<sub>2,5</sub>) ou 10 mg (P<sub>10</sub>) par jour;

(P + F), progestérone 10 mg + œstradiol 0,5 µg/jour; progestérone 5 mg + œstradiol 0,25 µg/jour.

3<sup>e</sup> Les rattes injectées tous les jours de progestérone présentent des ovo-implantations dans environ la moitié des cas, que l'hormone soit administrée à la dose quotidienne de 2,5 mg ou de 10 mg. Chez certains animaux qui ne présentent pas de nidation au 10<sup>e</sup> jour, des blastocystes libres sont restés dans l'utérus et s'implantent après l'administration de progestérone et d'œstradiol.

4<sup>e</sup> L'administration, du 4<sup>e</sup> au 10<sup>e</sup> jour, de progestérone et de corticostéroïdes, donne des résultats variables. Dans toutes les séries expérimentales associant la dose quotidienne de 2,5 mg de progestérone, soit à 1 mg d'acétate de cortisone, soit à 0,5 mg d'acétate de désoxycorticostérone,



soit aux deux corticostéroïdes aux doses précitées, on trouve certains animaux présentant au 10<sup>e</sup> jour, quelques nidations ovulaires macroscopiquement et histologiquement normales; chez d'autres rattes de ces trois séries, dont la vérification a été négative, de nombreux œufs sont restés en phase d'arrêt et ne se sont implantés qu'après l'instauration du traitement œstro-progestéronique à partir du 10<sup>e</sup> jour.

En somme, certains œufs peuvent survivre à l'état libre dans l'utérus d'animaux castrés et privés de glandes surrénales, dont on connaît pourtant le rôle vital dans différents métabolismes. Ils peuvent également survivre chez des animaux castrés et surrénalectomisés recevant de la cortisone et de la désocycorticostérone aux doses utilisées.

(\*) Séance du 17 mars 1958.

(<sup>1</sup>) *Endocrinologie de la gestation*, Masson, Paris, 1945.

(<sup>2</sup>) *Bull. Assoc. Gynéc. et Obstétr.*, 2, 1950, p. 76.

(<sup>3</sup>) *Recherches de Zooéthique sur les Mammifères de l'ordre des Rongeurs*, Vital Raoul Lataste, Cadillac-sur-Garonne, 1887.

(<sup>4</sup>) *Anat. Rec.*, 77, 1940, p. 31.

(<sup>5</sup>) *Anat. Rec.*, 81, 1941, p. 381.

(<sup>6</sup>) *Schweiz. Med. Wochschr.*, 82, 1952, p. 632.

(<sup>7</sup>) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1273.

(<sup>8</sup>) *C. R. Soc. Biol.*, 143, 1949, p. 753.

(<sup>9</sup>) *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 96, 1957, p. 155.

(<sup>10</sup>) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2857.

(<sup>11</sup>) *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 2208.

(<sup>12</sup>) *Comptes rendus*, 243, 1957, p. 1752.

ENDOCRINOLOGIE. — *Destinée des blastocystes et des corps jaunes issus du coït post partum chez le Blaireau européen Meles Meles L.* Note (\*) de M. RENÉ CANIVENC, présentée par M. Robert Courrier.

En s'opposant à l'apport de nouvelles générations ovulaires par la ligature de la trompe utérine chez la femelle de Blaireau, on démontre que les blastocystes issus du coït *post partum* peuvent encore s'implanter 10 mois après. Les corps jaunes progestatifs issus du coït *post partum* se transforment en corps jaunes gestatifs au moment de l'ovo implantation.

Chez les Mammifères, des règles chronologiques précises conditionnent l'importance des différentes périodes de la gravidité et le rapport phase de la vie fixée/phase de vie libre est bien établi pour chaque espèce. Chez certains Mammifères présentant une nidation tardive (espèces à nidation retardée et espèces à nidation différée) [*cf.* F. Lataste (<sup>1</sup>), R. Courrier (<sup>2</sup>), R. Kehl (<sup>3</sup>), G. Mayer (<sup>4</sup>), R. Canivenc (<sup>5</sup>)], la phase de vie libre prend une ampleur considérable, dépassant largement l'importance de la vie fixée

[cf. R. K. Enders <sup>(6)</sup>, P. Eckstein et S. Zuckermann <sup>(7)</sup>]. Pour tenter d'élucider les problèmes que posent la physiologie génitale de ces espèces à nidation tardive, nous avons porté notre choix sur le blaireau dont la physiologie génitale bien qu'encore mal connue est caractérisée par l'existence d'une nidation différée [E. Fischer <sup>(8)</sup>, H. Prell <sup>(9)</sup>, G. W. D. Hamlett <sup>(10)</sup>, R. J. Harisson et E. Neal <sup>(11)</sup>].

Dans une première série de travaux [R. Canivenc et M. Laffargue <sup>(12)</sup>], nous avons montré que les femelles de blaireau accouchent en fin janvier-début février et acceptent le mâle immédiatement après l'accouchement; 80 % des femelles possèdent des blastocystes libres intra-utérins. Nous n'avions cependant aucune preuve que les blastocystes rencontrés au cours de la période de vie libre (de février à décembre) étaient capables de s'implanter et d'aboutir à des nouveau-nés viables. On pouvait penser, en effet, que ces blastocystes longtemps restés en état de latence involuaient et étaient remplacés par une nouvelle génération. Il fallait donc expérimentalement s'opposer à l'éventuelle arrivée de nouveaux ovules. Nous n'avions également pas de preuves que les corps jaunes rencontrés de février à décembre pendant que les blastocystes sont libres dans l'utérus provenaient de corps jaunes issus du coït *post partum*. Ces corps jaunes se maintenaient-ils pendant toute la phase de vie libre auxquels cas ils correspondaient à des corps jaunes progestatifs, se transformaient-ils en corps jaunes gestatifs au moment de l'ovo-implantation, ou bien y avait-il mise en place de nouveaux corps jaunes destinés à assurer la gestation ?

L'étude de ces deux problèmes, l'un permettant de savoir quel est l'avenir des blastocystes libres, l'autre de savoir si le corps jaune gestatif provient du corps jaune mis en place peu de temps après l'accouchement, a été rendue possible par une seule expérience. Il suffisait en effet théoriquement, d'une part, de ligaturer peu après le coït *post partum*, la trompe utérine et de s'opposer ainsi à l'apport de nouveaux œufs; d'autre part, de marquer les corps jaunes afin de pouvoir les reconnaître lorsque l'œuf se fixerait à la muqueuse utérine.

Une première partie de cette expérience a été réalisée en mai 1956. Deux femelles adultes de blaireau ont été capturées le 6 et le 10 mai 1956. Chez ces animaux, les blastocystes intra-utérins étaient alors en phase de vie libre. Ces femelles ont été opérées en milieu aseptique, par voie dorso-latérale et l'on a ligaturé les trompes utérines au niveau de l'ostium utérinum en respectant les vaisseaux utérins. Ces deux femelles et leurs partenaires : deux mâles et trois petits, ont été transportés à 40 km de leur lieu de capture et relâchés dans un terrier inhabité depuis plusieurs années. Une surveillance régulière s'est effectuée jusqu'en décembre 1956, époque à laquelle on a à nouveau capturé tous les animaux, sauf une des

femelles opérées qui avait été détruite au cours d'une battue effectuée dans la forêt où se trouvait son terrier. L'autre femelle opérée a pu être explorée et l'on a retrouvé dans l'utérus les blastocystes libres encore non implantés à cette période, mais qui avaient augmenté de taille et mesuraient 4 mm de diamètre. Ainsi donc les blastocystes rencontrés en décembre sont bien ceux issus du coït *post partum*, mais le problème de juger leur possibilité d'implantation et de transformation fœtale restait encore posé, de même que celui de l'identification des corps jaunes.

Nous avons repris cette expérience en 1957.

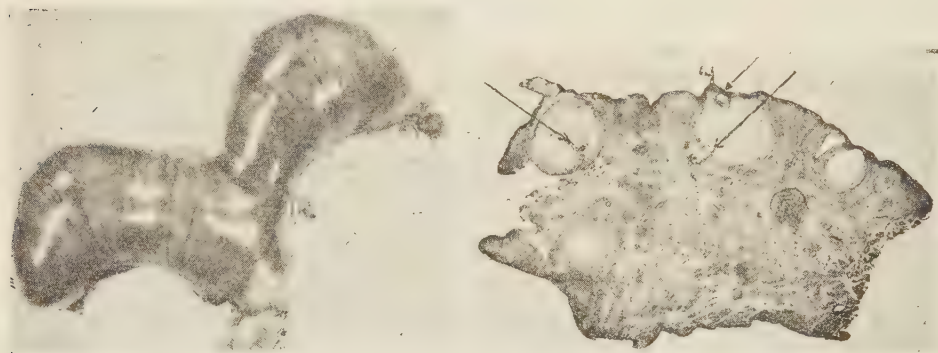


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 1. — Utérus gravide de femelle ligaturée au printemps.

Fig. 2. — Corps jaunes gestatifs marqués au printemps.

Le 25 mai 1957, une femelle était capturée et opérée immédiatement par voie dorso-latérale; on extériorisait les ovaires, la bourse ovarienne était ouverte et l'on passait à travers tous les corps jaunes reconnaissables (quatre en tout) un fil de soie n° 000 pour suture vasculaire. Enfin, on ligaturait comme dans l'expérience précédente la région tubo-utérine en respectant les vaisseaux afin de s'opposer à l'arrivée de nouvelles générations ovulaires. La femelle était relâchée dans un terrier inhabité depuis plusieurs années à environ 50 km de son lieu de capture. Une surveillance régulière était exercée par un chasseur expérimenté pour vérifier le maintien de l'animal dans le terrier. Cette surveillance dura huit mois. Le 12 janvier 1958, on capturait à nouveau la femelle et on la mit dans une cage où, deux jours plus tard, elle donnait naissance à un petit blaireau vivant de 100 g. On sacrifiait immédiatement la mère. On notait la présence d'un utérus gravide non encore évacué dans lequel se trouvaient deux fœtus de 14 cm (*fig. 1*). Au niveau des ovaires, on retrouvait les fils passés en mai, embrochant encore trois corps jaunes qui avaient considérablement augmenté de taille (*fig. 2*), mais qui présentaient déjà quelques signes d'involution. Ceci montrait la proximité du terme. Aucun corps jaune



en dehors de ceux qui avaient été marqués n'existaient dans l'ovaire, mais un des fils traversait la région corticale, sans intéresser de formation lutéale.

Ces deux expériences montrent que les blastocystes issus du rapprochement sexuel *post partum* ne sont pas éliminés, mais qu'ils sont maintenus *in utero* durant dix mois. La phase de vie libre des œufs fécondés est ainsi considérable dans cette espèce, mais ils restent cependant capables de s'implanter et d'aboutir à une gestation chronologiquement et morphologiquement normale.

Elles montrent également que les corps jaunes mis en place au moment du coït *post partum* sont en réalité des corps jaunes progestatifs; ils persistent durant la phase de vie libre, et, plus tard, ils deviennent des corps jaunes gestatifs. Le passage de l'état progestatif à l'état gestatif du corps jaune s'effectue aux environs de la phase d'ovo-implantation.

Dans nos conditions expérimentales, la vie fixée ne nécessite donc pas l'apparition de nouveaux corps jaunes. Dans leurs observations, R. J. Harriison et E. Neal <sup>(13)</sup> ont cependant identifié morphologiquement deux générations de corps jaunes aux environs d'octobre chez le blaireau. Les raisons de cette discordance des résultats restent à découvrir.

(\*) Séance du 17 mars 1958.

(1) *Recherches de Zooéthique sur les Mammifères de l'ordre des Rongeurs*, Vital Raoul Lataste, Cadillac, 1887.

(2) *Endocrinologie de la gestation*, Masson, Paris, 1945.

(3) *Bull. Assoc. Gynéc. et Obstr.*, 2, 1950, p. 75.

(4) *C. R. Assoc. Anat.*, 40, 1953, p. 21.

(5) *Annales d'Endocrinologie*, 18, 1957, p. 716.

(6) *Gestation, Transactions of the second conference*, Josiah Macy, J. R. Foundation, 1955, p. 113.

(7) *Reproduction in mammals in : Comparative physiology of reproduction*, Memoirs of the Society for Endocrinology, Cambridge University Press, 4, 1955.

(8) *Verh. Anat. ges. Jena*, 40, 1931, p. 22.

(9) *Zool. Anz. Leipzig*, 87, 1930, p. 273.

(10) *Anat. Rec.*, 53, 1932, p. 283.

(11) *Nature*, 177, 1956, p. 977.

(12) *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 1193.

ENDOCRINOLOGIE. — *Influence de la décapitation du fœtus de Rat sur la teneur en acide ascorbique de ses surrénales. Action de la corticostimuline.* Note de M<sup>lle</sup> ALIA COHEN, présentée par M. Robert Courrier.

Chez les fœtus de Rat décapités à 18 jours, le taux d'acide ascorbique surrénalien ne s'accroît plus dans les jours suivants : il est, à 21 jours, très inférieur à celui des témoins. La corticostimuline administrée au fœtus au moment de la décapitation peut, dans certaines conditions, rétablir à la normale, le taux d'acide ascorbique surrénalien.



Le taux de l'acide ascorbique dans les surrénales du Rat adulte a surtout été étudié en relation avec l'activité corticostimulante de l'hypophyse <sup>(1)</sup>.

On sait que chez l'embryon de Souris, de Rat et de Lapin l'hypophyse stimule le cortex surrénal car la destruction de l'hypophyse par les rayons X <sup>(2)</sup>, ou son ablation par décapitation <sup>(3)</sup>, <sup>(4)</sup> provoque une atrophie surrénalienne qu'il est possible de prévenir par l'administration de corticostimuline <sup>(5)</sup>, <sup>(6)</sup>.

Chez l'embryon de Poulet, l'hypophysectomie par décapitation empêche une accumulation normale d'acide ascorbique dans la surrénale <sup>(7)</sup>; d'autre part, la corticostimuline provoque une chute du taux de vitamine C <sup>(8)</sup>.

Dans une Note antérieure <sup>(9)</sup>, nous avons constaté que le taux d'acide ascorbique dans les surrénales du fœtus de Rat croît de 17 à 21 jours post coïtum (p. c.)

Au cours de recherches, dans le cadre de l'étude des corrélations entre l'hypophyse et différentes glandes endocrines du fœtus, effectuées dans le laboratoire du Professeur Jost, nous avons pratiqué des dosages d'acide ascorbique sur des surrénales d'embryons de Rat, privés d'hypophyse par décapitation; d'embryons décapités et injectés de corticostimuline.

Les expériences portent sur 19 rattes blanches provenant d'un élevage homogène (Charentes-Maritimes) et recevant toutes la même nourriture (biscuits Causse). L'âge des embryons est connu par la méthode des frottis vaginaux. Les rattes sont opérées à 18 jours p. c. sous anesthésie à l'éther, et 2 ou 3 fœtus décapités par portée; 15 embryons reçoivent, au moment de la décapitation, une injection de corticostimuline (450 à 1000 µg d'hormone corticotrope, Organon) en suspension dans l'huile d'olive neutre.

Les femelles sont sacrifiées à 21 jours p. c. On prélève les surrénales de la mère et des fœtus décapités ainsi que d'un ou deux témoins par portées. Les glandes sont pesées et l'acide ascorbique dosé par la méthode de Roe et Kuether <sup>(10)</sup>.

1. Chez les embryons décapités à 18 jours, sacrifiés à 21 jours, le poids des surrénales et la quantité d'acide ascorbique qu'elles contiennent sont tous deux considérablement diminués par rapport aux témoins de 21 jours : ils sont même plus faibles qu'au moment de la décapitation.

Le taux d'acide ascorbique rapporté à 100 mg de surrénales est aussi très abaissé chez les embryons décapités par rapport aux témoins de 21 jours, il correspond au taux d'acide ascorbique qui existait dans les surrénales fœtales au moment de la décapitation, à 18 jours (voir tableau).

2. Chez les embryons décapités à 18 jours et injectés en même temps de corticostimuline, le poids des surrénales, la quantité d'acide ascorbique qu'elles contiennent, et le taux d'acide ascorbique rapporté à 100 mg de glandes sont toujours plus élevés à 21 jours que chez les décapités non injectés.

Embryons (*).	Age des embryons.	Poids de deux surrénales fœtales (mg).		Valeur moyenne	
		Valeurs moyennes.	Valeurs extrêmes.	de la quantité d'acide ascorbique contenue dans deux surrénales fœtales ( $\mu$ g pour deux surrénales $\pm \sigma$ ).	du taux d'acide ascorbique dans les surrénales fœtales ( $\mu$ g pour 100 mg de surrénales $\pm \sigma$ ).
Témoins (**)	Sacrifiés à 18 j 1/2	1,35 [32]	1,10 à 1,65	2,80 $\pm$ 0,38	208 $\pm$ 24
Témoins	Sacrifiés à 21 j 1/2	2,36 [25]	1,9 à 3,0	7,8 $\pm$ 1,4	328 $\pm$ 28
Décapités à 18 j 1/2.	Sacrifiés à 21 j 1/2	1,03 [21]	0,85 à 1,26	2,0 $\pm$ 0,3	196 $\pm$ 36
Décapités à 18 j 1/2 injectés de corti- costimuline.....	Sacrifiés {	Groupe I : 1,68 [4]	1,35 à 1,8	4,7 $\pm$ 0,6	282 $\pm$ 24
		» II : 2,5 [7]	2,2 à 3,0	3,2 $\pm$ 0,7	329 $\pm$ 27
		» III : 4,0 [4]	3,4 à 4,7	10,5 $\pm$ 1,9	261 $\pm$ 16

] Nombre d'embryons utilisés.

(\*) Le taux moyen d'acide ascorbique dans les surrénales maternelles est de 292  $\mu$ g pour 100 mg de surrénales.

(\*\*) Résultats déjà publiés (\*).

Le poids des surrénales se montre cependant plus variable chez les embryons décapités injectés que chez les témoins. Il varie de 1,3 à 4,7 mg chez les décapités injectés de corticostimuline, et de 1,9 à 3,0 mg chez les témoins des mêmes portées. Parmi les fœtus décapités injectés de corticostimuline nous pouvons distinguer trois groupes de surrénales, de poids inférieur, égal, et supérieur à celui des témoins.

Groupe I : surrénales ayant un poids inférieur à celui des témoins, c'est-à-dire inférieur à 1,9 mg : taux d'acide ascorbique inférieur à la normale.

Groupe II : surrénales ayant un poids égal à celui des témoins, c'est-à-dire compris entre 1,9 et 3,0 mg : taux d'acide ascorbique normal.

Groupe III : surrénales ayant un poids supérieur à celui des témoins, c'est-à-dire supérieur à 3,0 mg, taux d'acide ascorbique plus faible que les témoins.

L'hypophyse semble nécessaire à l'accumulation normale de l'acide ascorbique dans les surrénales fœtales du Rat : la privation d'hypophyse par décapitation à 18 jours entraîne une diminution du taux d'acide ascorbique surrénalien à 21 jours, ainsi qu'une forte diminution du poids des surrénales. Une injection de corticostimuline capable de rétablir à la normale le poids des surrénales d'embryons décapités rétablit également à la normale le taux d'acide ascorbique surrénalien. Les embryons décapités dont les surrénales n'ont pas atteint un poids normal malgré l'injection de corticostimuline, ont un taux d'acide ascorbique inférieur à la normale, les fœtus n'ayant sans doute pas eu à leur disposition une quantité suffisante de corticostimuline (dose injectée trop faible, produit ressorti ou

mal résorbé). Lorsque les surrénales des fœtus décapités sont hypertrophiées par rapport à celles des témoins, le taux d'acide ascorbique est réduit, probablement par suite de la surcharge de l'organisme fœtal en corticostimuline, comme c'est le cas chez l'adulte <sup>(1)</sup>. Notons d'ailleurs qu'une injection de corticostimuline à six embryons entiers de 21 jours, 1 h avant de les sacrifier, provoque une forte chute du taux d'acide ascorbique surrénalien (en moyenne 200 µg pour 100 mg de glandes chez les injectés au lieu de 322 µg pour 100 mg de glandes chez les témoins) quoique le poids moyen des surrénales ne soit guère modifié. Jones et coll. <sup>(11)</sup> ont obtenu également chez l'embryon de Rat une chute du taux d'acide ascorbique surrénalien en injectant de fortes doses de corticostimuline à la mère.

(1) G. SAYERS et M. A. SAYERS, *Physiol. Rev.*, **30**, 1950, p. 244.

(2) A. RAYNAUD et M. FRILLEY, *C. R. Soc. Biol.*, **141**, 1947, p. 658.

(3) L. J. WELLS, *Proc. Soc. Exp. Biol. and Med.*, **68**, 1948, p. 487.

(4) A. JOST, *C. R. Soc. Biol.*, **142**, 1948, p. 273.

(5) L. J. WELLS, *Anat. Rec.*, **103**, 1949, p. 563.

(6) A. JOST, *Biol. Med.*, **40**, 1951, p. 205.

(7) J. F. CASE, *Ann. New York Acad. Sc.*, **53**, 1952, p. 147.

(8) C. I. PARHON, L. LAURIAN, M. BALACEANU et N. ALBU, *Stut. Cerc. Endocrinol. Roman.*, **7**, 1956, p. 295.

(9) A. COHEN, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 166.

(10) J. H. ROE et C. A. KUETHER, *J. Biologic. Chem.*, **147**, 1943, p. 399.

(11) J. M. JONES, C. W. LLOYD et T. C. WYATT, *Endocrinology*, **53**, 1953, p. 182.

(Laboratoire de Physiologie comparée, Faculté des Sciences, Paris.)

NUTRITION. — *Utilisation d'une méthode de perfusion pour la mise en évidence de l'absorption des vitamines B chez le Mouton normalement alimenté.*  
Note (\*) de MM. ALAIN RERAT, HENRI LE BARS et JEAN MOLLE, transmise par M. Maurice Lemoigne.

En utilisant comme test d'absorption l'enrichissement en vitamines d'un sang étranger utilisé en perfusion, on peut mettre en évidence la résorption de la niacine, de l'acide pantothénique et de la vitamine B<sub>12</sub> au niveau de l'intestin grêle, mais non du rumen, dans le cas d'un contenu digestif normal.

Lors de nos études précédentes <sup>(1)</sup> sur les synthèses microbiennes effectuées chez le Mouton, il avait été impossible de mettre en évidence les modalités d'absorption des vitamines B par l'analyse directe des sangs veineux correspondants aux différents segments du tube digestif et cela, même au niveau de l'intestin grêle, lieu privilégié de la résorption des métabolites. Dans nos essais, les taux vitaminiques du système porte demeuraient identiques à ceux du sang de la circulation générale. Deux hypothèses peuvent expliquer ce fait : ou bien la résorption des vitamines

s'effectue par une autre voie que le sang; ou bien la constance des vitaminémies résulte de la disproportion entre la rapidité du débit sanguin et la lenteur de la résorption. Pour résoudre le problème nous avons utilisé un artifice expérimental. Au lieu de laisser le sang porte revenir dans la circulation générale, nous l'avons obligé à irriguer une portion donnée du tube digestif sans passer par d'autres organes. De cette façon, une absorption au niveau d'un organe doit se traduire par une concentration vitaminique dans le sang de perfusion. Nous avons employé à cette fin un cœur-poumon artificiel formé de l'assemblage d'une pompe et d'un réchauffeur-oxygénateur. Le sang introduit dans l'appareil est prélevé sur un autre Mouton et sa teneur vitaminique est déterminée en début et en fin d'expérience. La méthode proprement dite faisant l'objet d'une publication particulière <sup>(2)</sup>, nous ne parlerons ici que des résultats obtenus au niveau de l'intestin grêle et du rumen.

*Intestin grêle.* — La perfusion est réalisée sur une anse de la portion terminale de 4 à 6 m de long, isolée du point de vue circulatoire et dont le transit digestif est conservé. Six expériences de ce type, de durée variable (1 à 2 h) ont été réalisées. Leurs résultats sont très homogènes et il suffit d'en rapporter l'une d'elles (tableau I)

TABLEAU I.

*Variation du taux vitaminique du sang perfusé au niveau de l'intestin.*

Sang.	B <sub>1</sub> ( $\mu\text{g/ml}$ ).	B <sub>2</sub> ( $\mu\text{g/ml}$ ).	PP ( $\mu\text{g/ml}$ ).	PCa ( $\mu\text{g/ml}$ ).	B <sub>12</sub> ( $\mu\text{g/l}$ ).
Avant perfusion . . . . .	0,095	0,242	10,35	0,277	3,67
Après perfusion . . . . .	0,099	0,209	17,10	0,315	4,44

Au niveau de l'intestin grêle, il est donc possible par cette méthode de mettre en évidence l'absorption de certaines vitamines B mais non de toutes : la niacine, l'acide pantothénique et la vitamine B<sub>12</sub> sont résorbées; par contre, il n'y a pas d'enrichissement du sang de perfusion en thiamine, ni en riboflavine. Ce dernier point est assez surprenant et nous devons pour l'instant nous borner à l'enregistrer.

*Rumen.* — Il est procédé comme pour l'intestin grêle. Cinq expériences de ce type ont été poursuivies. Les résultats de l'une d'entre elles, représentative de toutes les autres, sont rapportés dans le tableau II.

TABLEAU II.

*Variation du taux vitaminique du sang perfusé au niveau du rumen.*

Sang.	B <sub>1</sub> ( $\mu\text{g/ml}$ ).	B <sub>2</sub> ( $\mu\text{g/ml}$ ).	PP ( $\mu\text{g/ml}$ ).	PCa ( $\mu\text{g/ml}$ ).	B <sub>12</sub> ( $\mu\text{g/l}$ ).
Avant perfusion . . . . .	0,105	0,129	19,7	0,300	5,44
Après perfusion . . . . .	0,102	0,129	17,5	0,343	5,29



Il ne se manifeste aucune élévation des teneurs vitaminiques du sang perfusé à travers le rumen, ce qui laisse supposer qu'à ce niveau il n'y a pas d'absorption des vitamines dans le cas d'un contenu digestif normal.

Pour comprendre la signification des résultats précédents, il faut les confronter avec les teneurs vitaminiques du tube digestif chez le même animal (tableau III).

TABLEAU III.

*Teneur en vitamines du contenu digestif (en µg/g humide).*

Organe.	B <sub>1</sub> .	B <sub>2</sub> .	PP.	P Ca.	B <sub>12</sub> (par litre).
Intestin grêle.....	0,382	0,720	2,575	3,537	45,5
Rumen.....	1,043	1,480	7,369	2,126	167

D'une manière générale, la teneur en vitamines est nettement plus élevée dans le rumen que dans l'intestin grêle. Cependant, l'étude du sang de perfusion montre qu'il n'y a pas d'absorption au niveau du premier de ces organes.

*En résumé*, en utilisant un artifice expérimental on peut mettre en évidence la résorption de certaines vitamines B dans l'intestin grêle, mais non dans le rumen. Il faut en déduire que chez le Mouton normalement alimenté, les lieux d'absorption ne correspondent pas au lieu des synthèses les plus actives. Nous trouvons donc la confirmation des présomptions apportées précédemment par l'emploi d'une méthode indirecte <sup>(1)</sup> et tout porte à croire que dans les conditions habituelles d'alimentation chez le Ruminant comme chez le Monogastrique, l'intestin grêle représente le lieu d'absorption le plus important des vitamines du groupe B.

(\*) Séance du 17 mars 1958.

(1) A. RERAT, H. LE BARS et R. JACQUOT, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 679.

(2) H. LE BARS, J. MOLLE, A. RERAT et H. SIMONNET, Communication à l'Académie Vétérinaire (sous presse).

CYTOLOGIE. — *Sur la structure du plexus d'Auerbach de la Souris étudié au microscope électronique.* Note de M. JACQUES TAXI, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'étude au microscope électronique du plexus d'Auerbach a permis de préciser la structure et les rapports des gliocytes accompagnant les éléments nerveux. De nombreuses synapses avec apposition directe des membranes ont pu être observées au niveau des corps des neurones.

Ce que l'on connaît aujourd'hui de la structure du plexus d'Auerbach repose essentiellement sur l'utilisation des méthodes d'imprégnation argentine, et l'on sait que les meilleures ne permettent malheureusement pas

de préciser les rapports des fibres nerveuses avec les autres éléments du plexus, ni même de mettre en évidence les plus fines d'entre elles. Grâce à la microscopie électronique, il est devenu possible d'étudier après de bonnes fixations tous les constituants des travées de ce plexus, la grosse difficulté devenant cette fois leur identification.

Ces travées ont, quelle que soit leur taille, un type d'organisation semblable à celui des nerfs amyéliniques, tel qu'il a été décrit au microscope électronique par Gasser (1952) <sup>(1)</sup>, confirmant dans ses grandes lignes l'interprétation de Nageotte (1922) <sup>(2)</sup>. Une travée comporte toujours des fibres nerveuses, souvent en grand nombre et parfois un ou plusieurs corps de neurones et de gros dendrites. Tout l'espace situé entre les constituants nerveux est occupé par une glie satellite en tous points semblable aux gaines de Schwann des nerfs périphériques (*fig. 1, 2, 3*). Le cytoplasme glial se reconnaît à sa pauvreté en inclusions osmiophiles (*fig. 2*). Il contient quelques mitochondries, souvent plus nombreuses dans les zones périnucléaires, et des vésicules éparses, de forme et de taille variées, bordées d'une couronne souvent discontinue de grains osmiophiles.

Les neurones et les gros dendrites se reconnaissent à leur taille et à l'aspect de leur cytoplasme, très riche en inclusions osmiophiles (Palay et Palade, 1955) <sup>(3)</sup>. Par contre, nous manquons pour l'instant de critères pour distinguer parmi les éléments de faible calibre ce qui peut être axone, dendrite, névroglie, voire prolongement de cellules interstitielles de Cajal. Tous ces fins prolongements sont, quelle que soit leur nature, généralement groupés en faisceaux (*fig. 1*), où les couches osmiophiles limitant les éléments contigus ne sont séparées que par un espace clair de l'ordre de 100 Å.

Depuis longtemps le problème s'est posé du caractère cellulaire ou syncytial de l'organisation de la névroglie schwannienne des nerfs amyéliniques. Pour la fibre à myéline, des travaux récents, comme par exemple ceux de Uzman-Geren et Nogueira Graf (1957) <sup>(4)</sup>, permettent de considérer comme établi que la gaine de Schwann est formée de cellules juxtaposées. Dans les travées du plexus, nous avons pu observer (*fig. 1*) des éléments schwanniens nucléés contigus parfaitement individualisés et séparés l'un de l'autre par une double membrane. De telles images permettent de conclure que la névroglie schwannienne des travées, comme celle des fibres myélinisées, a très probablement une organisation cellulaire.

En dehors des cellules névrogliques disposées entre les fibres des travées, il en est qui recouvrent les corps de neurones sur de larges surfaces. Mais il n'y a pas ici, comme dans les ganglions de la chaîne sympathique, de gliocytes périsomatiques différenciés (amphicytes). Sur ce point, l'insuffisance des méthodes d'étude de la microscopie ordinaire n'avait pas permis

jusqu'ici de se faire une opinion définitive. Nos observations nous ont montré, de manière très convaincante, que les mêmes cellules de Schwann entourent indistinctement fibres et neurones.

Sur d'autres parties du neurone, un feutrage de fibrilles collagènes peut être observé directement accolé à la membrane cellulaire. C'est là un fait en contradiction avec les idées d'un certain nombre d'auteurs et notamment de Nageotte, selon lesquels les neurones et leurs expansions n'entrent en contact qu'avec des éléments névrogliques.

Enfin, par de petites parties de leur surface, des neurones ou de gros dendrites sont en contact direct avec des prolongements d'autres cellules. Parmi ceux-ci, certains contiennent des inclusions à contour dense et centre clair, de taille comprise entre 200 et 700 Å, paraissant identiques aux vésicules synaptiques décrites simultanément par Palay et Palade (1954) <sup>(5)</sup> et De Robertis et Bennett (1954) <sup>(6)</sup> (*fig. 4, 5, 6*). La présence de ces vésicules rend extrêmement probable la nature nerveuse des structures qui les contiennent, le cytoplasme schwannien périneuronal n'en contenant jamais à notre connaissance. Par contre, comme nous l'avons déjà remarqué dans le ganglion cervical supérieur du Rat, ces vésicules existent dans des sections de fibres ne présentant pas, dans la coupe, de contact synaptique avec un neurone (*fig. 7*). La membrane synaptique, formée par simple apposition des deux membranes plasmiques, présente une épaisseur totale comprise entre 180 et 250 Å. Elle comporte deux couches osmiophiles minces, présynaptique et postsynaptique, séparées par une couche claire d'environ 100 Å d'épaisseur (*fig. 4, 5*). Le contact synaptique s'établit le plus souvent au niveau d'une légère dépression de la surface postsynaptique; mais, dans certains cas, la partie présynaptique peut s'engager plus profondément à l'intérieur du neurone (*fig. 5*).

L'observation de nombreuses synapses à la surface des corps de neurones dans le plexus d'Auerbach s'oppose à ce que nous avons constaté (Taxi, 1957) <sup>(7)</sup> dans le ganglion cervical supérieur où leur rareté, sinon leur absence, au niveau des somas neuronaux nous a suggéré l'hypothèse qu'elles siègent au niveau de ramifications dendritiques.

#### EXPLICATION DES FIGURES.

Micrographies électroniques de plexus d'Auerbach de l'intestin de Souris.

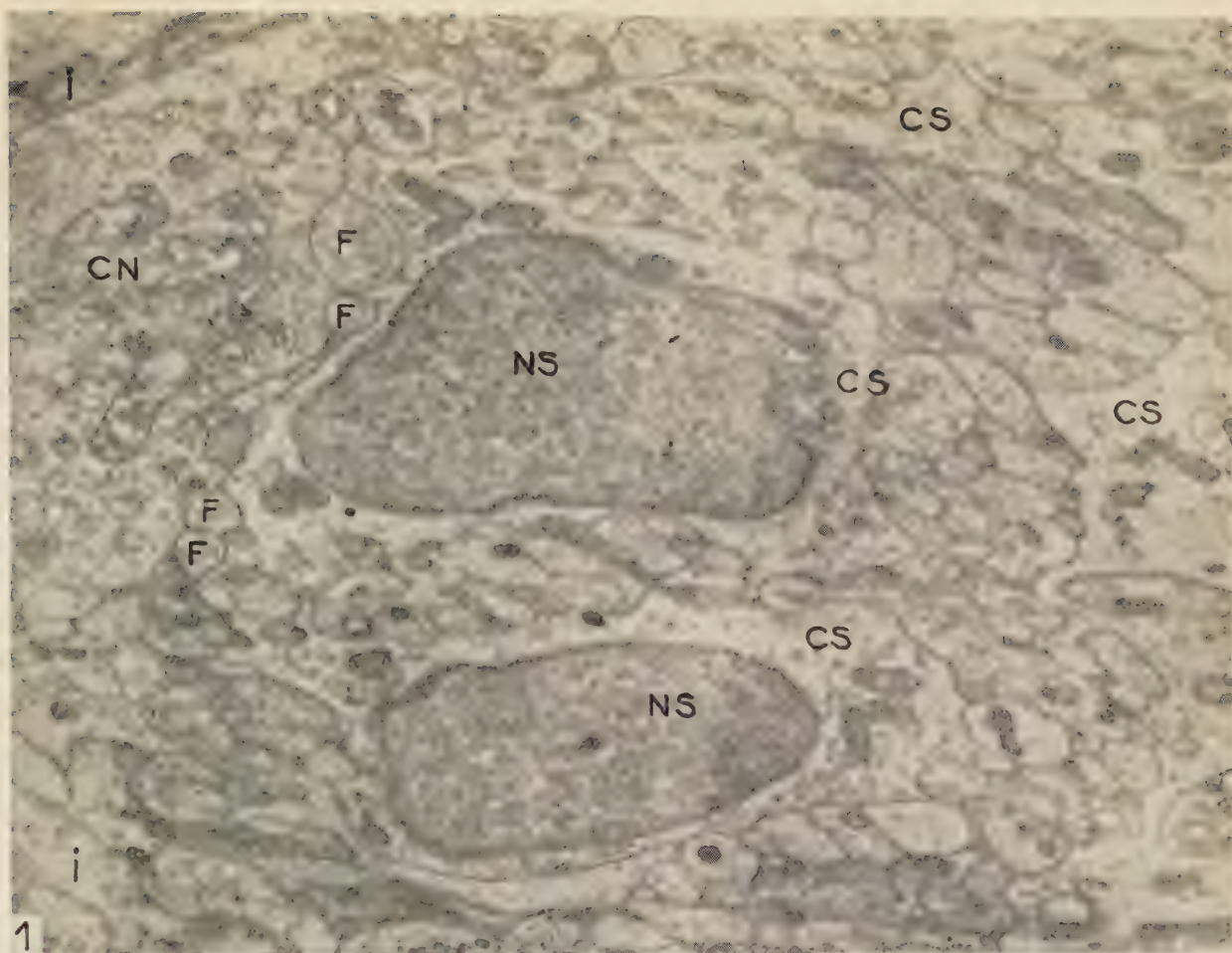
Fixation au tétroxyde d'osmium à 1 % tamponné selon Palade (pH 7,4).

CN, cytoplasme nerveux; N, noyau de neurone; CS, cytoplasme schwannien;

NS, noyau schwannien; F, fibres nerveuses; VS, vésicules synaptiques; I, milieu interstitiel.

Fig. 1. — Coupe d'une travée du plexus d'Auerbach. Deux cellules de Schwann bien individualisées occupent la partie centrale. A gauche, une plage de cytoplasme nerveux avec laquelle plusieurs fibres sont en contact synaptique ( $\times 11\,000$ ).







Au stade 2, les sensilles coniques beaucoup plus fines saillent fortement. Leur écartement est encore plus grand qu'au stade 1.

Au stade 2, on observe l'apparition d'une paire de soies *discales* comme chez *Bathysciola schiödtei grandis* F., *Speonomus delarouzei* F. et *Sp. infernus* D.

L'épipharynx comprend 20 papilles : une rangée transversale de 14 et deux rangées latérales de 3.

Les antennes ne présentent pas de caractères remarquables, si ce n'est leur gracilité relative très accusée au stade 2.

Les mandibules sont du type *delarouzei*. Leur base est large et importante; leur pointe plus épaisse et plus courte s'incurve fortement sur la mola. La dent principale porte de fortes crénelures. Mandibules droite et gauche possèdent aux deux stades un *rétinacle* dont l'apex est bifide. A sa base s'insère une forte soie. Sur le bord interne de la mola il y a 12 à 13 dents bien individualisées et de nombreux plis transverses ventraux et dorsaux, sur son bord externe dorsal de gros tubercules, deux grands macrochètes et deux pores. Un organe sensoriel (?) composé de 9 à 10 épines émergeant d'une fossette se remarque sur la face ventrale.

Mandibules droite et gauche se différencient comme chez *Speonomus delarouzei* F., *Sp. infernus* D. et *Bathysciola schiödtei grandis* F. par leur forme, le nombre des crénelures de la dent principale (trois à la mandibule droite, deux à la gauche) et la *prostheca* présente seulement à la mandibule droite. Cette *prostheca* est ici très peu marquée.

Au stade 2 les mêmes caractères se retrouvent. Mais la taille des mandibules, leur forme ainsi que leur chetotaxie (5 soies au lieu de 2) différencient les deux stades.

Les maxilles diffèrent peu du type *delarouzei*. La lacinia très allongée et fine possède quatre fortes dents très longues, plus une petite et une basale mince et pointue largement séparée du groupe proximal. La galea élancée porte une fine frange palissadique ceinturant une longue tigelle dont l'extrémité renflée en massue fait saillie.

Le labium se caractérise aussi par sa finesse et l'allongement de la languette hautement ciliée. Les formations paraglossiennes sont plus ou moins visibles. La chetotaxie en ce qui concerne le submentum diffère entre les deux stades. C'est ainsi qu'on observe au stade 1 une paire de soies supérieures, une paire de soies inférieures. Au stade 2 une paire de petites soies et une paire de pores accompagnent la paire de soies supérieures.

Les cerques comme ceux des larves de *Speonomus delarouzei* F. et *infernus* D. comprennent deux articles. Le premier porte cinq macrochètes dorsaux et trois pores. Une longue bande ciliée ceinture le deuxième article.

Ainsi nous voyons que la larve de *Bathysciella jeanneli* Ab. par sa mor-

phologie externe comme par sa biologie <sup>(1)</sup> est à classer dans le groupe *delarouzei*. Quelques caractères permettent de la différencier des larves de *Bathysciola schiödti grandis* F., de *Speonomus delarouzei* F. et *Sp. infernus* D., en particulier sa taille, l'allongement marqué des antennes, des maxilles, du labium, des cerques et des soies composées. Dans le type *delarouzei*, cet allongement augmente progressivement quand on passe de *Bathysciola schiödti grandis* F. à *Speonomus delarouzei* F., puis *Sp. infernus* D. et atteint son maximum chez *Bathysciella jeanneli* Ab.

(1) S. DELEURANCE, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2318.

(Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés,  
105, boulevard Raspail, Paris, 6<sup>e</sup>.)

BIOLOGIE. — *La théorie de Butler sur l'ectohormone des Abeilles et ses limites.*

Note de M. MAURICE VUILLAUME, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Butler <sup>(1)</sup> a découvert une substance, sécrétée par le tégument des reines d'Abeilles, qui inhibe la construction des cellules royales; cette particularité physiologique a été établie par les travaux de Butler et de son école; toutefois, le mode d'action de cette « ectohormone » (*queen substance* de Butler) paraît plus compliqué qu'on ne le soupçonnait au début.

1° Il faut distinguer entre : *A.* la construction naturelle et spontanée des cellules royales lorsqu'on enlève la reine, et *B.* l'intervention de l'expérimentateur qui impose aux Abeilles l'élevage de jeunes larves déposées dans des cupules de cire, après avoir retiré la reine. Dans le premier cas, il est bien vrai que la présence de la reine vivante ou morte (ou d'extraits de son tégument) empêche la formation des cellules ou déclenche leur destruction. Mais, dans le deuxième cas, l'élevage est parfaitement entrepris et mené jusqu'à son terme en présence de la reine, soit partiellement confinée par divers artifices expérimentaux, soit même libre.

2° L'élevage réussit parfaitement lorsque la reine est emprisonnée dans une cagette grillagée laissée dans la ruche. Butler a d'ailleurs lui-même remarqué que la limitation de l'accès des Abeilles à la reine gêne l'action de l'ectohormone.

3° L'élevage réussit fort bien lorsque les cupules sont introduites dans une ruche dite « finisseuse » (en langage d'apiculteur) énorme colonie où la reine est confinée sur deux ou trois cadres seulement, derrière une grille à reine (dispositif qui permet le passage des ouvrières, mais non de la reine). Mais il n'y a jamais une construction spontanée de cellules royales dans la partie orpheline du finisseur, bien qu'on y introduise souvent des cadres de jeune couvain. Ainsi donc, c'est la *partie initiale* de l'élevage

royal qui serait le plus sensible à l'ectohormone; la partie finale le serait beaucoup moins, alors que la cupule est déjà formée et que les nourrices y trouvent la larve reposant sur une quantité abondante de gelée royale.

4° L'élevage réussit aussi lorsque la reine est libre dans la ruche, mais à condition qu'elle soit *jeune et vierge* ou qu'elle vienne seulement d'être fécondée; et il peut, même alors, se poursuivre pendant une quinzaine de jours (Butler l'a vu aussi).

5° Phénomène étonnant, *l'élevage réussit aussi lorsque les cupules sont introduites dans une ruche pourvue d'une reine en pleine fécondité et libre*. Au cours de l'introduction de la première série de cupules, on peut obtenir alors jusqu'à 80 % d'acceptations et d'élevages, mais ce pourcentage s'effondre lors de l'introduction de la seconde série, et tombe à zéro lorsqu'on veut en mettre en train une troisième.

6° Enfin, j'ai pu observer un fait assez curieux, mais peut-être d'une autre nature : lorsqu'on laisse en place une série de cellules jusqu'à l'éclosion des reines, les Abeilles commencent à les détruire après l'éclosion de la première, comme il est bien connu; mais si, à ce moment, on introduit de nouvelles cupules, elles les acceptent et élèvent néanmoins les larves qui y sont contenues. Les stimulus qui poussent à la destruction des vieilles cellules et à l'acceptation des nouvelles peuvent donc se juxtaposer au même moment dans la même colonie.

Il est relativement facile d'expliquer l'absence d'inhibition de la part de la reine dans le finisseur. On sait, depuis Taranov <sup>(3)</sup>, que les Abeilles qui l'accompagnent sur la face d'un rayon la quittent lorsqu'elle passe sur l'autre face, et sont remplacées par d'autres. Et Nixon et Ribbands <sup>(4)</sup> ont montré, à l'aide du phosphore marqué, la rapide diffusion des substances royales dans la ruche : mais la *mobilité de la reine*, c'est évident, doit aider cette diffusion; mobilité à laquelle s'oppose radicalement la toile métallique d'une cagette, et que restreint aussi dans une large mesure la grille à reine du finisseur. Ceci rendrait compte du taux plus faible d'ectohormone dans la partie orpheline, malgré le fait que les Abeilles la franchissent aisément.

Il est probable aussi d'après M<sup>lle</sup> Pain (travaux non publiés) que la très jeune reine sécrète moins d'ectohormone que la reine âgée, ce qui est en accord avec son pouvoir inhibiteur réduit.

Mais le succès de l'élevage royal même en présence d'une reine féconde et libre nous oblige à invoquer un autre facteur : les nourrices, en plein élevage de couvain, ne disposent, comme je l'ai montré <sup>(2)</sup>, que d'une quantité limitée de gelée à distribuer aux cellules royales, et il est fort possible qu'elle soit épuisée au cours de l'élevage de la première série de larves. On pourrait le vérifier en enlevant tout le couvain avant l'intro-

duction de la seconde et de la troisième série de cupules. Ce sera l'objet de prochaines expériences.

(<sup>1</sup>) C. G. BUTLER, *Proc. Roy. Entom. Soc.*, 103, 1956, p. 11-29.

(<sup>2</sup>) M. VUILLAUME, *Ins. Soc.*, 4, n° 2, 1957.

(<sup>3</sup>) G. F. TARANOV, *Zoologisk Zhurnal*, 25, 1946, p. 251-262.

(<sup>4</sup>) H. L. NIXON et C. R. RIBBANDS, *Proc. Roy. Soc.*, B, 140, 1952, p. 43.

BIOLOGIE. — *Sur le déterminisme de la ponte chez Lineus lacteus.*

Note de M<sup>lle</sup> MARIE GONTCHAROFF et M. H. LECHENAULT, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Au mois de décembre 1955, nous avons récolté, à la calanque du Mont-Rose, un certain nombre de *Lineus lacteus* qui ont été maintenus au laboratoire dans une chambre à 15° et nourris régulièrement jusqu'au mois d'août 1956, époque à laquelle la première ponte a été observée. Un fait attira tout de suite notre attention, la femelle qui pondait était acéphale et sa région antérieure déjà cicatrisée attestait que la mutilation datait déjà de quelques temps. En fait, il s'agissait non d'un fragment d'animal mais d'un *Lineus lacteus* privé de son extrémité céphalique et du même coup sans système nerveux central, ni organes cérébraux, ni bouche, ni extrémité antérieure du tube digestif.



Fig. 1. — Femelle acéphale en cours de ponte.

Au cours de la ponte, la femelle acéphale est contractée en proie à une agitation constante, les œufs sont expulsés en chapelets, de 15 à 20, par les pores génitaux régulièrement disposés sur deux lignes parallèles le long du corps (fig. 1). La plupart de ces chapelets d'œufs se séparent aussitôt et les œufs se répandent dans le cristalliseur, il ne s'agit donc pas à proprement parler d'une ponte comme chez *Lineus ruber* chez lequel la masse d'œufs émis est entourée de deux enveloppes plus ou moins rigides. Chez



*Lineus lacteus*, les œufs sont pondus librement dans l'eau de mer. Le sperme est émis dans l'eau et aussi par des mâles acéphales.

Nous voudrions attirer l'attention sur le fait suivant : au cours de l'année 1956-1957, selon nos observations, les *Lineus lacteus* acéphales ont été les seuls à émettre des produits génitaux. On n'a jamais observé ni ponte ni émission de sperme chez les *Lineus lacteus* intacts.

Dans cette première série d'observations, il s'agit de pontes spontanées.

La seconde série d'observations porte sur les pontes expérimentalement provoquées. En effet, nous avons pu obtenir des pontes, semblables aux pontes spontanées, par simple ablation de l'extrémité céphalique de la femelle. Cependant, nous n'avons pu provoquer des pontes chez toutes les femelles après ablation de l'extrémité céphalique et ceci est dû probablement au fait qu'il est difficile de déterminer avec certitude l'état de maturité des femelles. Même l'étude histologique ne permet pas de préciser le stade « pré-ponte ».

Il faut remarquer que si, après une section transversale du corps, la ponte a lieu, elle est toujours le fait du fragment postérieur, le fragment antérieur pourvu de tête et où l'on a laissé subsister des ovarioles antérieurs n'émet pas des produits génitaux. Rien de semblable n'a été observé chez d'autres Linéidæ (*Lineus ruber* et *Lineus viridis*) où les femelles et les mâles restent entiers au moment de la ponte.

Les observations précédentes posent le problème du rôle inhibiteur possible de l'extrémité céphalique et plus particulièrement des organes cérébraux dans le cycle de reproduction.

Les premières recherches suggèrent l'existence chez *Lineus lacteus* d'un cycle sécrétoire des organes cérébraux, dont la nature neuro-glandulaire est bien connue, cycle qui serait parallèle au cycle de reproduction.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Production expérimentale du gynandromorphisme chez Carausius morosus* Br. (*Phasmidæ*). Note de M. **JOSEPH BERGERARD**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

On sait depuis longtemps que des cas de gynandromorphisme ou d'intersexualité se manifestent sporadiquement dans les élevages de laboratoire de *Carausius morosus*. Ce phénomène semble pouvoir présenter tous les degrés et, à la limite, donner, chez cette espèce parthénogénétique qui ne comporte normalement que des femelles, de véritables mâles, tant pour les caractères sexuels secondaires que pour les caractères primaires (gonades et conduits génitaux). C'est ainsi que Pehani <sup>(1)</sup> a pu étudier la spermatogenèse de cette espèce sur de tels spécimens. Le déterminisme de ce gynandromorphisme est mal connu. Rostand <sup>(2)</sup> a obtenu des inter-

sexués en badigeonnant les feuilles de lierre servant de nourriture aux parents, avec leurs excréments; Cappe de Baillon <sup>(3)</sup> a tenté de montrer l'existence d'une relation entre l'intersexualité et la production de monstres doubles et tend à rattacher les deux phénomènes à des facteurs génétiques; enfin, Toumanoff <sup>(4)</sup> n'a pas obtenu de résultats en utilisant l'action de rayons X.

J'ai repris cette étude à partir d'observations faites sur des élevages poursuivis au laboratoire à différentes températures. Ces élevages montrent en effet que le gynandromorphisme sporadique se manifeste davantage chez les animaux élevés à haute température (27 à 28° C) que chez les animaux élevés à température plus basse (22-23° C). A partir de cette observation, j'ai tenté d'explorer l'action de la température pendant la vie embryonnaire. Dans une première expérience, les œufs prélevés tous les deux jours dans un élevage conduit à 23° C sont mis à incuber à 23, 27 ou 30°. On constate d'abord que le pourcentage d'éclosions est fonction de la température :

à 23°, 914 œufs donnent 650 éclosions, soit 71 %;

à 27°, 305 œufs donnent 100 éclosions, soit 33 %;

à 30°, 295 œufs donnent 9 éclosions, soit 3,0 %.

Il faut pourtant noter qu'à ces trois températures, le pourcentage total des embryons formés est sensiblement le même (environ 80 %). L'élévation de température provoque donc une mortalité très forte des embryons.

Toutes les larves écloses sont élevées à 23°. On constate alors que celles issues des œufs incubés à 23° ne manifestent jamais (sur une centaine d'individus ayant atteint le stade adulte) que des marques très faibles de masculinisation. Les larves provenant d'œufs incubés à 27° sont très fragiles et, sur une dizaine d'individus ayant atteint l'état adulte, manifestent toujours une intersexualité notable qui porte en particulier sur la largeur du méso et du métathorax, les caractères de la cuticule et la coloration orangée chez le mâle des sternites de ces deux segments. On note aussi des déformations diverses de l'appareil génital externe fréquemment à allure bipartie, un côté mâle et un côté femelle. Au point de vue interne, on constate alors la présence de glandes annexes mâles et souvent la subsistance des conduits mâles au moins d'un côté. Les larves issues d'œufs incubés à 30° ne sont pas viables et meurent toutes quelques jours après l'éclosion.

J'ai cependant pu élever des larves provenant d'œufs gardés pendant une vingtaine de jours à 30°, puis ramenés à 23° pour le reste de la durée du développement embryonnaire (durée totale : 70 à 80 jours). Cinq de ces larves sont actuellement parvenues à l'état adulte; elles étaient toutes très masculinisées. Voici, à titre d'exemple, les principaux caractères de l'une d'elles.

Au point de vue de la morphologie externe, la taille est petite, les deux derniers segments du thorax sont étroits et à cuticule presque entièrement lisse. Les sternites de ces deux segments présentent des bandes longitudinales orangées très marquées. En fait, toute la région antérieure de l'animal présente un aspect plus proche de celui du mâle que de celui de la femelle. A l'arrière de l'abdomen, il existe une plaque sous-génitale femelle dissymétrique et complètement rejetée sur la droite; du côté gauche, les organes copulateurs mâles font saillie à l'extérieur comme il arrive souvent chez les femelles très masculinisées. Au point de vue de l'anatomie interne, nous distinguerons entre celle des gonades et celle des conduits génitaux. La gonade droite est un ovaire en grande partie atrophique possédant seulement quelques ovarioles typiques à l'avant; les autres bourgeons formateurs d'ovarioles se sont mal différenciés et conservent l'aspect de simples renflements sur la paroi de l'oviducte. La gonade gauche est un ovaire typique pour sa partie antérieure et possède dans cette région une vingtaine d'ovarioles bien constituées. Au contraire, la partie postérieure présente tous les caractères externes d'un testicule. Pour les conduits génitaux, l'animal est encore dissymétrique : il existe en effet du côté droit un oviducte terminal typique qui s'attache normalement à la poche copulatrice débouchant sur le huitième sternite. Du côté gauche, cet oviducte terminal fait défaut ou plutôt n'est représenté que par un petit tractus non différencié qui part de la poche copulatrice symétriquement à l'oviducte droit, mais ne se rattache pas au conduit issu de la gonade. Ce conduit étroit a l'aspect d'un canal déférent et se poursuit en arrière de la poche copulatrice pour venir déboucher dans le paquet de glandes annexes mâles très développées.

Il semble donc, d'après ces expériences préliminaires, qu'une température élevée d'incubation de l'œuf favorise la masculinisation et que la période sensible à cette action de la température corresponde au début du développement embryonnaire. Si nous ajoutons que la régulation du nombre des chromosomes au cours de la parthénogenèse de *Carausius morosus*, bien que fondamentalement du même type que celle de *Clitumnus extradentatus* [Bergerard (<sup>5</sup>)] est beaucoup moins régulière (apparition de nombreuses cellules polyploïdes et aneuploïdes) il est logique de penser que les animaux obtenus sont constitués par une juxtaposition de cellules femelles et mâles. Ces dernières résulteraient d'un non redoublement de l'hétérochromosome et il s'agirait alors véritablement d'un gynandromorphisme.

Cependant, ce mécanisme est très difficile à mettre en évidence à cause du nombre élevé de chromosomes ( $2n = 64$ ) et de la difficulté à caractériser l'hétérochromosome dans une espèce où la spermatogenèse ne peut être étudiée que sur des individus exceptionnels probablement très



aberrants. De plus, la description des animaux obtenus montre qu'ils ne sont pas seulement une juxtaposition de parties mâles et femelles mais que certaines parties semblent présenter des caractères intermédiaires. On ne saurait donc, *a priori*, rejeter l'hypothèse d'une action directe de la température au cours de la vie embryonnaire sur la différenciation du sexe. Les expériences poursuivies actuellement dans le but de préciser l'étendue de la période sensible à la température au cours de la vie embryonnaire devraient permettre de trancher entre les deux hypothèses.

(<sup>1</sup>) *Ztschr. Wiss. Zool.*, 125, 1925, p. 167-248.

(<sup>2</sup>) *C. R. Soc. Biol.*, 91, 1924, p. 448.

(<sup>3</sup>) *Encyclopédie entomol.*, 14, 1931, Lechevalier, Paris, 301 pages.

(<sup>4</sup>) *Trav. St. Zool. Wimereux*, Vol. Jub. dédié à M. Caullery, 13, 1938, p. 665-689.

(<sup>5</sup>) *Thèse*, Paris, 1957.

(Laboratoire de Zoologie de la Sorbonne  
et Laboratoire de Génétique évolutive de Gif-sur-Yvette.)

HISTOCHIMIE. — *Dualité des labrogranules au sein du cytoplasme des labrocytes (Mastzellen d'Ehrlich), chez quelques Vertébrés*. Note (\*) de M<sup>lle</sup> **LUCIE ARVY** et M. **PAUL RANCUREL**, présentée par M. Maurice Fontaine.

La coloration simultanée des labrocytes par l'acide periodique-Schiff et par le bleu Alcian fait apparaître certains labrogranules bleu-verts, d'autres rouges. L'acétylation ne modifie pas l'alcianophilie des labrogranules alors qu'elle fait disparaître l'aptitude de certains labrogranules à recolorer le réactif de Schiff après oxydation periodique; cette aptitude réapparaît après saponification.

A l'heure actuelle la meilleure manière de faire apparaître les labrocytes est de mettre en évidence leur métachromasie à l'aide du bleu de toluidine; ils se détachent en pourpre plus ou moins foncé sur l'ensemble des tissus, si l'on excepte les sécrétions mucoïdes, les nerfs, les cartilages ou les tissus ostéoïdes; au niveau des nerfs myélinisés, les labrocytes, toujours nombreux, sont encore visibles grâce à leur métachromasie plus sombre que celle de la myéline. Leur coloration par le bleu de toluidine a l'inconvénient, d'une part, de comporter une différenciation acétique, d'autre part de pâlir avec le temps, même si l'on stabilise la coloration par le molybdate d'ammonium. Dernier inconvénient enfin, leur métachromasie est relativement éteinte par la déshydratation alcoolique suivie du montage des coupes.

A l'occasion d'une étude sur la répartition des labrocytes chez *Crocodylus niloticus* Laurenti, nous avons recherché les avantages ou les inconvénients des techniques de mise en évidence des mucopolysaccharides appliquées à la détection de ces cellules. Nous avons comparé nos résultats



sur le Crocodile avec ceux obtenus sur le Chien, le Rat et la Grenouille. Nous avons travaillé sur coupes à la congélation de tissus fixés par le liquide de Bouin; la fixation par le formol est aussi nocive pour les labrocytes du Crocodile qu'elle l'est pour ceux de la Grenouille <sup>(1)</sup>. Nous avons étudié comparativement les aspects obtenus avec le bleu de toluidine, avec l'acide periodique-Schiff, avec la réaction de Hale et avec le bleu Alcian. Ce colorant a été déjà utilisé pour colorer les mucines [Steedman <sup>(2)</sup>], les hydrates de carbone acides [Mowry, 1956 <sup>(3)</sup>], ou des composés non encore parfaitement définis révélés au niveau des cellules neuro-sécrétrices par oxydation performique et coloration en milieu sulfurique de très bas pH [Adams et Sloper <sup>(4)</sup>]. Nous avons mis en œuvre une solution aqueuse à 1 %, acétifiée à pH 2, de bleu Alcian 8 GS, de Gurr, avec parfois coloration du fond par le rouge nucléaire solide.

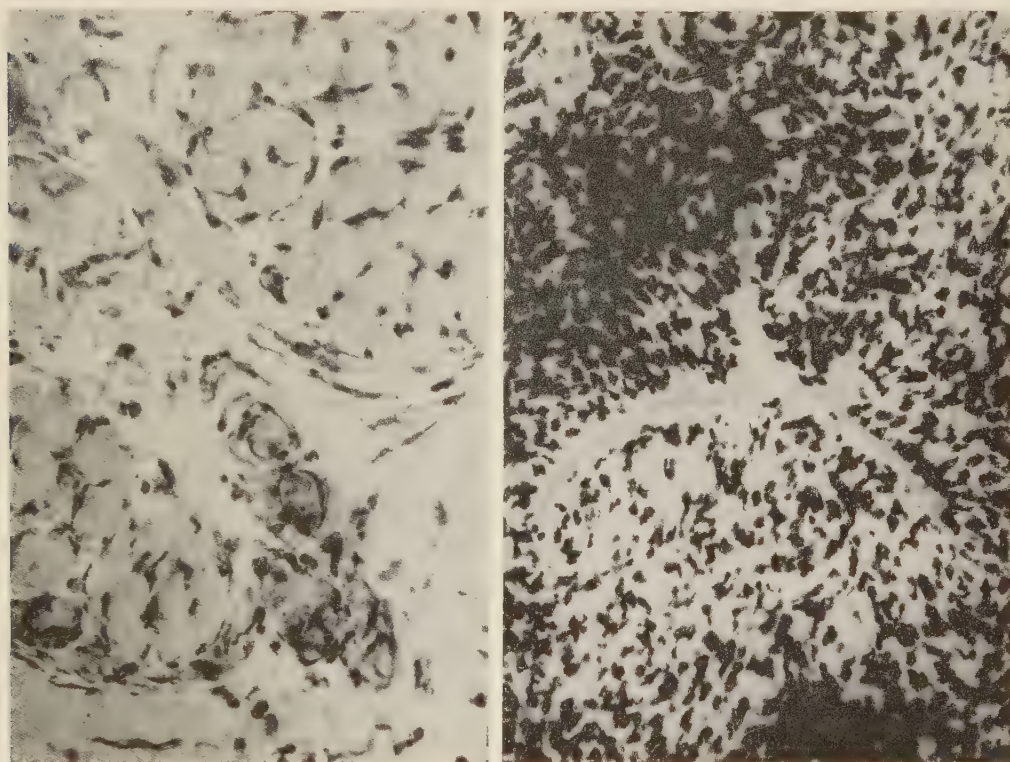
La morphologie des labrocytes après coloration par le bleu de toluidine est bien connue, qu'il s'agisse de Grenouille <sup>(1)</sup>, de Chien <sup>(3)</sup> ou de Rat <sup>(6)</sup>. Les labrocytes du Crocodile sont du type Mammifère et au niveau de certains tissus leur densité est extrême (*figure*).

Dès les premiers essais, nous avons remarqué la mise en évidence très élective des labrocytes par le bleu Alcian et apprécié la stabilité de la coloration obtenue, même après déshydratation par les alcools et montage des coupes. Dès les premiers essais également, il nous a paru évident que, pour un tissu donné, le bleu de toluidine révélait davantage de labrocytes que le bleu Alcian; celui-ci en révèle davantage que l'acide periodique-Schiff, qui en révèle également davantage que la réaction de Hale. La réaction de Hotchkiss-Mc Manus permet d'obtenir des préparations stables mais elle ne fait apparaître qu'une minime proportion des labrocytes révélés par le bleu de toluidine, chez les quatre Vertébrés étudiés; la réaction est abolie par l'acétylation suivant Mc Manus et Cason <sup>(7)</sup> et réapparaît après saponification des coupes acétylées. La coloration des labrocytes par le bleu Alcian est avivée par l'acétylation.

La réaction de Hale ne révèle que de très rares labrocytes chez le Chien et le Rat et ne fait apparaître qu'une partie de ceux de la Grenouille et du Crocodile. L'acétylation ne l'inhibe pas.

L'ensemble des essais montre donc que suivant l'espèce étudiée et la technique de coloration mise en œuvre on révèle un plus ou moins grand nombre de labrocytes. Les caractéristiques biochimiques des labrocytes semblent varier suivant les espèces et probablement, pour un labrocyte donné, d'un labrogranule à l'autre; cette variabilité pouvant témoigner des divers stades de la synthèse des principes contenus dans les labrogranules. En effet, la mise en évidence simultanée des principes capables de recolorer la fuchsine de Schiff après oxydation periodique et des principes alcianophiles permet de révéler, dans un même labrocyte, des labro-

granules bleu-verts, extrêmement acides, que l'acétylation ne modifie pas et des labrogranules rouges, riches en groupements 1.2-glycol, puisque l'acétylation fait disparaître leur aptitude à recolorer la fuchsine de Schiff et que la saponification leur rend cette aptitude.



Mise en évidence des labrocytes, par le bleu de toluidine; à gauche : dans la langue de *Rana*; à droite : dans le pénis de *Crocodylus*. (Photo avec écran Wratten 59; grossissement 90 diamètres.)

Labrogranules bleu-verts et labrogranules rouges apparaissent quel que soit l'ordre de la mise en œuvre des deux colorations; ils représentent probablement des stades de maturation différents des labrogranules.

Nous avons observé que chez le Rat âgé, en mauvais état physiologique, l'alcanophilie des labrogranules était faible; de sorte qu'il pourrait être intéressant de reprendre les observations histophysiologiques sur les labrocytes à la lumière de l'ensemble de nos observations.

La coloration par le bleu Alcian après acétylation permet d'obtenir une excellente mise en évidence des labrocytes au niveau des nerfs; en effet, l'acétylation fait disparaître les affinités tinctoriales de la myéline pour le bleu Alcian et avive l'affinité des labrocytes pour ce colorant, de telle sorte qu'ils apparaissent d'un bleu-vert vif sur fond gris. La mise

en œuvre simultanée du bleu Alcian et de l'acide periodique-Schiff permet d'ailleurs de distinguer, dans l'enveloppe de l'axone un principe interne très alcianophile et un principe externe, riche en 1.2-glycol, les deux étant labiles et disparaissant après acétylation; la disparition de la colorabilité de la gaine de myéline est d'ailleurs due à la solubilité dans la pyridine ou dans l'eau chaude, des principes chromophiles de la gaine de myéline, comme le montre la série de nos coupes témoins des coupes acétylées, traitées seulement, soit par la pyridine, soit par l'eau, à 37°, pendant le même temps que les coupes acétylées.

(\*) Séance du 10 mars 1958.

(<sup>1</sup>) L. ARVY, *C. R. Soc. Biol.*, **149**, 1955, p. 528 et *Cong. Anat., Paris*, 1955, p. 218-223.

(<sup>2</sup>) *Quart. J. micr. Sc.*, **91**, 1950, p. 477-479.

(<sup>3</sup>) *J. Histochem. Cytochem.*, **4**, 1956, p. 407.

(<sup>4</sup>) *Lancet*, **1**, 1955, p. 651 et *J. Endoc.*, **13**, 1956, p. 221-228.

(<sup>5</sup>) L. ARVY et D. QUIVY, *C. R. Soc. Biol.*, **149**, 1955, p. 658 et *Cong. Anat. Paris*, p. 234-241.

(<sup>6</sup>) L. ARVY, *Cong. Anat. Lisbonne*, 1956, p. 166-170; *Rev. Hématol.*, **10**, 1955, p. 55-94 et *Ann. Biol.*, **32**, 1956, p. 169-202.

(<sup>7</sup>) J. F. A. Mc MANUS et J. CASON, *J. exp. Med.*, **91**, 1950, p. 651-656.

(Laboratoire d'Anatomie et Histologie comparées de la Sorbonne  
et Office de la Recherche Scientifique et Technique Outre-Mer. Paris.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Effet de l'hydrogénation et de l'acide acétique chaud sur le cardiolipide*. Note (\*) de M<sup>me</sup> MARIE-JOSÈPHE COULON-MORELEC et M<sup>lle</sup> MARGUERITE FAURE, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Lorsqu'on hydrogène le cardiolipide, on obtient un composé saturé renfermant les mêmes proportions de phosphore, de glycérol et d'acides gras que le produit initial, mais dans lequel de nouvelles fonctions acides sont apparues. Sous l'action de l'acide acétique anhydre à 100°, le cardiolipide et son dérivé hydrogéné libèrent des diglycérides sans qu'il apparaisse de nouvelles fonctions acides.

Désirant préciser la constitution du cardiolipide, nous avons cherché à l'obtenir à l'état pur par cristallisation de son dérivé hydrogéné. Cette étude nous a conduites à observer les faits que nous exposons ici.

Le cardiolipide est préparé et analysé à l'aide des techniques décrites antérieurement (<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>). On l'hydrogène en présence de palladium en milieu chloroformoacétique comme précédemment (<sup>3</sup>), puis on étudie sa cristallisation dans du butanol et dans de l'acide acétique. On constate que, lorsque ce phosphatide hydrogéné a été traité avec de l'acide acétique chaud, sa composition est modifiée : les rapports acides gras/phosphore et glycérol/phosphore diminuent et le rapport fonction acide/phosphore augmente.



Afin de connaître l'effet propre de l'hydrogénation indépendamment de celui de l'acide acétique, on effectue cette réaction dans un solvant neutre, le butanol. Le sel de sodium du cardiolipide étant peu soluble dans ce solvant, on utilise le sel de tétraméthylammonium et l'on opère à 25-30° pour éviter la précipitation du dérivé saturé. Le noir de palladium est préparé en présence de terre d'infusoire de façon à avoir une meilleure dispersion du catalyseur et l'on maintient l'action de l'hydrogène pendant 4 h. On filtre le produit de la réaction pour séparer le catalyseur. On convertit le sel de tétraméthylammonium du dérivé saturé en sel de sodium par addition, à sa solution butylique tiède, d'une solution hydro-méthylrique de chlorure de sodium. Le sel de sodium précipite, on le purifie par trois cristallisations à partir de sa solution dans du butanol à 90-100°. Le produit obtenu possède un indice d'iode pratiquement nul : 2 à 4. Ses teneurs en phosphore, acides gras et glycérol sont pratiquement les mêmes que celles du cardiolipide initial : le rapport acides gras/phosphore reste voisin de 2 et le rapport glycérol/phosphore voisin de 1,5. Par contre, le rapport fonction acide/phosphore s'élève de 1 environ à 1,22-1,34. L'action de l'hydrogène sur le cardiolipide ne se limite donc pas à une saturation des liaisons éthyléniques des acides gras; elle provoque également l'apparition de nouvelles fonctions acides sans qu'il y ait libération ni d'acides gras ni de glycérol.

Pour étudier l'action de l'acide acétique sur le cardiolipide hydrogéné, on dissout son sel de sodium dans ce solvant anhydre chaud, puis on le chauffe pendant des temps variables à 100°. On élimine l'acide acétique par distillation sous pression réduite, puis on soumet le produit de la réaction à des cristallisations dans du butanol. La composition du produit obtenu dépend du temps de chauffage avec l'acide acétique. Plus ce temps est long, plus le cardiolipide hydrogéné perd d'acides gras et de glycérol et plus sa teneur en phosphore augmente : le rapport acides gras/phosphore s'abaisse de 2 à 1,5-1,2 et le rapport glycérol/phosphore passe de 1,5 à 1,3-1,1. Par contre, le rapport fonction acide/phosphore n'est pratiquement pas modifié.

Afin de connaître la nature des produits détachés du cardiolipide hydrogéné sous l'action de l'acide acétique, on étudie la composition des solutions mères butyliques de cristallisation. On constate qu'elles ne renferment pas d'acides gras libres. On élimine la petite quantité de phosphatides qu'elles contiennent en les précipitant sous forme de sels de baryum dans une solution de butanol-méthanol 1 : 2. La substance non phosphorée qui reste dans la solution est purifiée par dissolution dans de l'éther de pétrole en présence d'une phase aqueuse afin d'éliminer d'éventuelles substances hydrosolubles telles que du glycérol. L'hydrolyse de cette substance libère des acides gras et du glycérol dont les proportions correspondent



à celles d'un diglycéride (glycérol pour 100 d'acides gras : quantité trouvée, 17,5; quantité calculée pour un diglycéride contenant de l'acide stéarique, 16,2).

On obtient des résultats analogues si l'on fait agir l'acide acétique sur le cardiolipide non hydrogéné. On chauffe le sel de baryum du cardiolipide pendant 30 mn à 100° dans de l'acide acétique. On ne libère pas d'acides gras, mais un diglycéride et l'on obtient un phosphatide dans lequel le rapport fonction acide/phosphore est resté voisin de 1.

L'acide acétique chaud détache donc du cardiolipide et de son dérivé hydrogéné des diglycérides sans libérer de nouvelles fonctions acides.

On a vu antérieurement <sup>(3)</sup> que l'hydrogénation du cardiolipide ne modifiait que très légèrement les propriétés sérologiques de cette substance comme haptène de Wassermann. Après action de l'acide acétique chaud, sur le cardiolipide hydrogéné, on obtient des phosphatides possédant des compositions très différentes de celle du cardiolipide : P, 5 à 6,2 %; acides gras/phosphore, 1,5 à 1,2; glycérol/phosphore, 1,3 à 1,1; fonction acide/phosphore, 1,2 à 1,32. Ils sont cependant doués d'une activité sérologique très élevée, à peine inférieure à celle du cardiolipide.

(\*) Séance du 17 mars 1958.

(<sup>1</sup>) M. FAURE et M. J. MORELEC-COULON, *Ann. Inst. Pasteur*, 91, 1956, p. 537.

(<sup>2</sup>) M. FAURE et M. J. MORELEC-COULON, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1104.

(<sup>3</sup>) M. FAURE, *Ann. Inst. Pasteur*, 76, 1949, p. 465.

MICROBIOLOGIE DU SOL. — *Enfouissement de paille et développement de bactéries cellulolytiques aérobies dans le sol*. Note (\*) de M<sup>me</sup> GINETTE SIMON-SYLVESTRE, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Après l'addition de paille à un sol, on assiste à un développement intensif des bactéries et des champignons cellulolytiques aérobies qui prennent une part active à l'humidification des matières organiques.

Dans une Note précédente (<sup>1</sup>), nous avons signalé une augmentation du nombre et de l'activité des microorganismes, lors des enfouissements de paille dans le sol. Étant donné la teneur élevée des pailles en cellulose et hémicelluloses, il est tout à fait logique de penser que ces enfouissements influencent en particulier les bactéries cellulolytiques.

Il est connu, d'autre part, que cette pratique culturale exige, si l'on veut éviter un effet dépressif sur les cultures, un apport d'azote minéral qui sera utilisé par les microorganismes au cours de la décomposition des pailles.

Dans le présent travail, nous avons étudié l'influence des enfouisse-

ments de paille sur le développement des bactéries cellulolytiques aérobies, en présence d'azote minéral. Nous avons utilisé le même mode opératoire que précédemment <sup>(1)</sup>; la terre a été, de plus, enrichie avec des doses d'azote ammoniacal allant depuis 5 jusqu'à 46,6 mg d'N pour 100 g de sol. La technique simple de Winogradsky <sup>(2)</sup> nous a permis d'estimer le pourcentage de grains de terre ou de brins de paille fertiles existant à un moment donné dans les mélanges.

Des boîtes de silicogel, imprégnées de la solution nutritive de Winogradsky enrichie en nitrates, sont recouvertes de papier et ensemencées avec des grains de terre ou des brins de paille de grosseur identique.

Le papier représente la seule source de carbone fournie aux bactéries cellulolytiques et ainsi, dans ce milieu électif, seuls les grains renfermant des germes cellulolytiques s'entourent d'une colonie colorée.

En absence de paille, les pourcentages de grains fertiles sont faibles et ils ne présentent pratiquement pas de différence suivant les doses d'azote ajoutées, ni suivant les temps d'incubation. Il faut toutefois remarquer une légère augmentation de ces pourcentages pour le 7<sup>e</sup> et le 10<sup>e</sup> jour, due, sans doute, à un réveil de la flore cellulolytique de la terre qui venait d'être mise dans des conditions favorables de température et d'humidité.

En présence de paille, par contre, les pourcentages augmentent très rapidement et dès le 4<sup>e</sup> jour, c'est une véritable explosion : tous ou presque tous les grains de terre deviennent fertiles; les colonies apparaissent d'ailleurs très tôt, car quatre jours après l'ensemencement, on peut déjà faire des lectures, qui dans bien des cas, seront définitives. L'activité des bactéries cellulolytiques aérobies est très intense lors des enfouissements de paille, puisque pendant toute la durée de nos expériences, les pourcentages resteront à leur valeur maximum.

La décomposition biologique de la cellulose s'accompagne d'une consommation d'azote par les microorganismes pour leurs synthèses cellulaires, et ceci peut expliquer le fait que la terre seule en présence de paille, présente moins de grains fertiles que les autres essais enrichis en azote, tout au moins au début des expériences. La plus faible dose (dose 1) paraît suffire aux bactéries cellulolytiques aérobies.

Jusque vers un mois d'incubation, il arrive fréquemment que la majorité et même la totalité des grains de terre soient entourés de colonies, vert gazon, que nous avons identifiées être dues à *Cellfalcicula viridis*. La coloration verte est surtout visible à la face profonde du papier et elle diffuse en profondeur dans le gel. On trouve également, mais en très petite quantité, des colonies jaune brun.

Après un mois, les colonies vertes ont totalement disparu et elles sont

remplacées par des colonies jaune brun, jaune d'œuf, où un examen au microscope révèle la présence de *Cytophaga*.

Il est d'autre part intéressant de noter que fréquemment les boîtes de silicogel, ensemencées avec des grains de terre ou des brins de paille fertiles, sont envahies par un mycélium blanchâtre très important dû au développement de champignons cellulolytiques qui semblent avoir, eux aussi, un rôle très actif dans la décomposition des pailles enfouies.

Plusieurs conclusions peuvent être déduites de cette étude microbiologique :

— L'addition de paille à un sol entraîne un développement intensif de bactéries et de champignons cellulolytiques aérobies, lesquels jouent un rôle important dans la dégradation des matières organiques et dans la formation d'humus.

Il est probable qu'une étude des *Azotobacter* révélerait l'existence, souvent signalée, d'associations *Azotobacter*-cellulolytiques.

— Deux flores cellulolytiques distinctes attaqueraient successivement la paille, la seconde bénéficiant vraisemblablement des produits de dégradation de la première [*cf.* J. Pochon <sup>(3)</sup>].

(<sup>1</sup>) M<sup>me</sup> G. SIMON, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1781.

(<sup>2</sup>) WINOGRADSKY, *Microbiologie du sol. Problèmes et méthodes*, 1949, p. 533.

(<sup>3</sup>) J. POCHON et M<sup>lle</sup> DE BARJAC, *Traité de microbiologie des sols*, 1958.

A 15 h 40 m l'Académie se forme en Comité secret.

## COMITÉ SECRET.

L'Académie procède à la constitution des délégations françaises aux Assemblées des Unions internationales suivantes :

1<sup>re</sup> Sur la proposition du Comité National français de Mathématiciens, transmise par M. **PAUL MONTEL**, pour l'Assemblée de l'**UNION INTERNATIONALE DE MATHÉMATIQUES**, qui doit avoir lieu à Edimbourg, du 14 au 21 août 1958, sont délégués :

**MM. PAUL MONTEL, ARNAUD DENJOY, JEAN LERAY**, Membres de l'Académie, **PAUL DUBREIL**.

Comme Membres adjoints ou suppléants :

**MM. MARCEL BRELOT, SZOLEM MANDELBROJT, LAURENT SCHWARTZ, JEAN FAVARD**.



2° Sur la proposition du Comité national d'Astronomie, transmise par **M. ANDRÉ DANJON**, pour l'Assemblée que l'**UNION ASTRONOMIQUE INTERNATIONALE** doit tenir à Moscou, du 13 au 20 août 1958, sont désignés :

Comme délégués munis de pouvoirs spéciaux :

**MM. ANDRÉ DANJON**, Membre de l'Académie, **CHARLES FEHRENBACH**, **PAUL COUDERC**.

Comme délégués techniques :

**MM. GASTON FAYET**, **ANDRÉ COUDER**, Membres de l'Académie, **ALEXANDRE DAUVILLIER**, Correspondant de l'Académie, **JEAN DUFAY**, **ÉMILE PALOQUE**, **PIERRE LACROUTE**, **PIERRE SEMIROT**, **JEAN RÖSCH**, **JEAN DELHAYE**, **LUCIEN D'AZAMBUJA**, **DANIEL CHALONGE**, **NICOLAS STOYKO**, **ANDRÉ LALLEMAND**, **DANIEL BARBIER**, **JEAN-FRANÇOIS DENISSE**, **PAUL MULLER**, **GEORGES MEYER**, **EVRY SCHATZMAN**, **VLADIMIR KOURGANOFF**, **ÉTIENNE VASSY**, **ANDRÉ GOUGENHEIM**, **JEAN-JACQUES LEVALLOIS**, **JEAN TERRIEN**, **BERNARD DECAUX**.

Comme délégués adjoints :

**M<sup>me</sup> CAMILLE FLAMMARION**, **M<sup>les</sup> MARIE BLOCH**, **RENÉE CANAVAGGIA**, **M<sup>mes</sup> LOUIS HERMAN**, **LUCIEN D'AZAMBUJA**, **M<sup>lle</sup> LUCIENNE DIVAN**, **MM. JACQUES LÉVY**, **MARIUS LAFFINEUR**, **JEAN-CLAUDE PECKER**, **THÉO WEIMER**, **ROGER BOUGUE**, **AUDOUIN DOLLFUS**, **PAUL COUTEAU**, **HENRI CAMICHEL**, **MAURICE DUCHESNE**, **MICHEL TREILLIS**, **ROBERT ROBLEY**, **JOSEPH BIGAY**, **GEORGES COURTES**, **HERVÉ FABRE**, **ANDRÉ PATRY**, **LOUIS ARBEY**, **M<sup>me</sup> ANDRÉ DUFLLOT**, **MM. BERNARD GUINOT**, **ROGER CAYREL**, **GÉRARD WLERICK**, **JACQUES BOULON**, **HENRI ANDRILLAT**, **M<sup>mes</sup> HENRI ANDRILLAT**, **JEAN-CLAUDE PECKER**, **MM. JEAN-LOUIS STEINBERG**, **ÉMILE-JACQUES BLUM**, **JACQUES ARSAC**.

3° Sur la proposition du Comité français des Sciences biologiques transmise par **M. PAUL VAYSSIÈRE**, pour l'Assemblée que l'**UNION INTERNATIONALE DES SCIENCES BIOLOGIQUES** doit tenir à Londres, du 9 au 23 juillet 1958, sont désignés :

Comme délégués officiels :

**MM. JACQUES MILLOT**, **PAUL VAYSSIÈRE**, **GEORGES VIENNOT-BOURGIN**.

Comme représentants aux diverses Sections scientifiques :

**MM. PIERRE CHOUARD**, **ROGER ULRICH**, **ÉDOUARD BOUREAU**, **ÉTIENNE WOLFF**, **JEAN ROGER**, **ROBERT-PHILIPPE DOLLFUS**, **CLAUDE DUPUIS**, **PIERRE VIETTE**, **PIERRE BONNET**, **JEAN THÉODORIDÈS**, **MAX LAMOTTE**.



Comme observateurs :

**MM. LOUIS FAGE, PIERRE-PAUL GRASSÉ**, Membres de l'Académie, **LOUIS GALLIEN, LUCIEN BERLAND, JACQUES FOREST, RAYMOND CAVIER, ROGER HUSSON, ALAIN-G. CHABAUD, MARC ANDRÉ, PAUL PESSON, CHARLES NOIROT, GEORGES TEISSIER.**

4° Sur la proposition du Comité permanent du Conseil national de la Protection de la nature, transmise par M. **ROGER HEIM**, pour l'Assemblée générale que l'**UNION INTERNATIONALE POUR LA CONSERVATION DE LA NATURE ET DE SES RESSOURCES** tiendra à Athènes, du 10 au 19 septembre 1958, sont délégués :

**MM. ROGER HEIM, CLÉMENT BRESSOU**, Membres de l'Académie, **THÉODORE MONOD**, Correspondant de l'Académie, **FRANÇOIS BOURLIÈRE, GUSTAVE-HENRI LESTEL, JEAN GUILLOTEAU, JEAN DORST, ANDRÉ REYMOND.**

La séance est levée à 16 h.

L. B.

---

#### BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

---

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE FÉVRIER 1958.

(Suite.)

PUBLICATIONS ÉDITÉES PAR L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE L'UKRAINE.

Histoire de la technique. Technique :

1. *Georgii Fedorovitch Proskura*, par D. IA. ALEKSAPOLSKII. Kiev, 1956, 20 p., 1 brochure 20 cm (en langue russe).
2. *Questions concernant la fourniture d'énergie à la campagne. Recueil d'articles.* Kiev, 1956, 196 p., 1 vol. 22,5 cm (en langue russe).
3. *Résistance à la circulation de l'eau dans les grands canaux de terre*, par M. M. DIDKOVSII et I. A. RODIONOV. Kiev, 1956, 79 p., 1 vol. 22 cm (en langue russe).
4. *Système autorégulateur de réglage automatique*, par A. G. IVAKHNENKO. Kiev, 1957, 52 p., 1 brochure 22 cm (en langue russe).
5. *Recherches sur les questions de stabilité et de solidité. Recueil d'articles dédiés à l'académicien A. N. Dinnik.* Kiev, 1956, 276 p., 1 vol. 22,5 cm (en langue russe).
- 7 8. 9. *Esquisse pour une histoire de la technique. Recueil d'articles.* Kiev, 1 (1954,

99 p.); 2 (1955, 122 p.); 3 (1956, 151 p.); 4 (1957, 144 p.), 4 vol. 22 cm (en langue ukrainienne).

11. *Flottage et constructions flottantes sur les fleuves d'Ukraine*, par B. A. PYCHKIN et A. V. PIOTROVSKIÏ. Kiev, 1955, 161 p., 1 vol. 22,5 cm (en langue russe).

14. *Recherche sur le mouvement des navires dans les chenaux balisés*, par G. I. SOUKHOMEL, V. M. ZASS et L. I. IANKOVSKIÏ. Kiev, 1956, 163 p., 1 vol. 22,5 cm (en langue russe).

15. *Choix d'un procédé d'exploitation des fonds miniers*, par K. I. TATOMIR. Kiev, 1956, 116 p., 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

16. *Recherche sur le travail des machines excavatrices*, par A. S. FIDELEV, I. Z. GARMACH et A. N. TURENKO. Kiev, 1956, 67 p., 1 brochure 22 cm (en langue russe).

17. *Oscillations des systèmes élastiques*, par A. P. PHILIPPOV. Kiev, 1956, 322 p., 1 vol. 26 cm (en langue russe).

19. *Utilisation en technologie énergétique des combustibles locaux*. Auteurs : V. I. TOLUBINSKIÏ et autres. Kiev, 1956, 131 p., 1 vol. 22 cm (en langue russe).

20. *Développement des sciences techniques dans les pays de démocratie populaire*, par A. N. CHTCHERBAN. Kiev, 1955, 27 p., 1 brochure 20 cm (en langue russe).

Mathématiques. Physique. Chimie. Géologie. Hydrologie :

22. *Formation et destruction d'éléments chimiques dans l'univers*, par E. S. BURKSER. Kiev, 1956, 59 p., 1 brochure 20 cm (en langue ukrainienne).

25. *La situation géochimique dans les contrées sud de l'Ukraine et pronostic de ses variations possibles du fait de l'irrigation*. Auteurs : E. S. BURKSER et DIVERS. Kiev, 1956, 136 p., 1 vol. 22 cm (en langue russe).

26. *Atomes (marqués) artificiellement radioactifs et leur emploi dans l'industrie*, par S. D. GERTSRIKEN. Kiev, 1955, 55 p., 1 brochure 20 cm (en langue ukrainienne).

27. *Structure et cristallisation du liquide. Essais choisis*, par V. I. DANILOV. Kiev, 1956, 568 p., portrait, illustrations, 1 vol. 22,5 cm (en langue russe).

28. *Travaux choisis*, par A. N. DINNIK. Kiev, 1 (1952, 152 p.); 3 (1956, 308 p.), 2 vol. 26,5 cm (en langue russe).

29. 30. *Essai bibliographique sur le développement de la chimie colloïdale russe*, par A. V. DUMANSKIÏ et I. A. DUMANSKIÏ. Fasc. 1 (2<sup>e</sup> édition). Kiev, 1952, 148 p. Fasc. 2, par A. V. DUMANSKIÏ (1936-1941). Kiev, 1955, 240 p., 2 vol. 22 cm (en langue russe).

31. *Analyse paragenétique des roches cristallines de Podolie dans la région de Vinnytsa*, par V. P. KOSTIOUK. Kiev, 1955, 112 p., 1 vol. 22 cm (en langue russe).

32. *L'eau argentifère. Ses qualités et son emploi*, par L. A. KULSKIÏ. Kiev, 1956, 40 p., 1 brochure 20 cm (en langue russe).

33. *Travaux choisis sur la géologie du Bassin du Donetz*, par L. I. LUTUGIN. Kiev, 1956, 217 p., portrait et planches, 1 vol. 23 cm (en langue russe).

34. *Matériaux de la discussion sur le problème de la provenance et de la migration du pétrole*. Kiev, 1955, 363 p., 1 vol. 22,5 cm (en langue russe).

35. *Schistes à ménilites comme matières premières pour l'industrie des matériaux de construction*, par V. B. PORFIRIEV et DIVERS. Kiev, 1956, 39 p., 1 brochure 20 cm (en langue russe).



36. *Pérogaphie des formations ferro-siliceuses d'Ukraine*, par N. P. SEMENENKO et DIVERS. Kiev, 1956, 536 p., 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

38. *L'électron en chimie. Travaux choisis*, par L. V. PISARJEVSKIÏ. Kiev, 1956, 191 p., 1 vol. 22,5 cm (en langue russe).

39. *Matériaux de construction naturels d'origine minérale en Crimée*, par M. N. POLIAKOVA et A. F. SLUDSKIÏ. Kiev, 1955, 126 p., 1 vol. 20 cm (en langue russe).

40. *Sur quelques méthodes asymptotiques dans la théorie des équations différentielles*, par I. M. RAPOPORT. Kiev, 1954, 290 p., 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

41. *Méthodes générales de calcul d'approximation de Tchebichef. Problèmes à paramètres linéaires*, par E. IA. REMEZ. Kiev, 1957, 454 p., 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

44. *Théorie générale du quadripôle*, par V. P. SIGORSKIÏ. Kiev, 1955, 315 p., 1 vol. 22,5 cm (en langue russe).

46. *Le polymorphisme moléculaire*, par S. S. URAZOVSKIÏ. Kiev, 1956, 336 p., 1 vol. 22,5 cm (en langue russe).

Biologie. Microbiologie. Hydrobiologie. Médecine. Biochimie. Zoologie :

51. 52. *Travaux choisis*. 1. *Peste*. Kiev, 1956, 286 p.; 2. *Choléra, syphilis, travaux épidémiologiques et autres*, par D. K. ZABOLOTNYÏ. Kiev, 1957, 322 p., 2 vol. 26,5 cm (en langue russe).

53. *Quelques questions de régulation de la circulation du sang dans les conditions de l'hypertension expérimentale*, par M. A. KONDRATOVITCH. Kiev, 1956, 112 p., 1 vol. 21 cm (en langue russe).

(A suivre.)

